

AD

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-071388

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B21D 22/20

B21D 22/28

B65D 1/16

B65D 1/28

ZDS (3)

(21)Application number : 10-247616

(71)Applicant : TSUTSUMI YOTARO

(22)Date of filing : 01.09.1998

(72)Inventor : SATO KAZUHIRO  
NAKAMAKI KENICHIROU  
MOROFUJI AKIHIKO

## (54) CAN-MAKING LAMINATE AND SEAMLESS CAN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the uniformity of coating, the perfectness of coating, adhesion, heat resistance and moldability excellent in a laminate wherein an extrusion coating layer of polyester is provided on a substrate such as a metal or the like and to inexpensively produce the laminate in good yield at a high speed.

SOLUTION: A laminate is constituted of a metal substrate and the thermoplastic polyester layer provided on the surface of the substrate. In this case, the thermoplastic polyester layer contains a dicarboxylic acid component based on an aromatic dicarboxylic acid and a glycol component wherein 0.5-20 mol.% total glycol component is a 1,4-cyclohexane dimethanol component and is characterized by that a melt viscosity ratio (R) defined by formula:  $R = \eta_{12.2} / \eta_{1216}$  (wherein  $\eta_{12.2}$  and  $\eta_{1216}$  are melt viscosities at shearing speeds of 12.2 sec<sup>-1</sup> and 1216 sec<sup>-1</sup> at the extrusion temp. of polyester) at the temp. at melt extrusion is 2.0 or more and  $\eta_{1216}$  is 500 poise or more.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the layered product for canning which consists of a metal base and a thermoplastic polyester layer prepared in this base front face, the glycol component more than 0.5 mol % of the dicarboxylic acid component to which said thermoplastic polyester layer makes an aromatic series dicarboxylic acid component a subject, and all glycol components, and less than [ 20 mol % / whose ] are 1 and 4-cyclohexane dimethanol components is contained, and it sets to the temperature at the time of melting extrusion, and is the following formula (1).

$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216}$  Layered product for canning which  $\eta_{12.2}$  is the melt viscosity of shear-rate 12.2sec<sup>-1</sup> in the extrusion temperature of polyester, and is characterized by having the layer of the copolymerized polyester which  $\eta_{1216}$  has the melt viscosity ratio (R) which is the melt viscosity of shear-rate 1216sec<sup>-1</sup> in the extrusion temperature of polyester, and which is come out of and defined in 2.0 or more range, and has  $\eta_{1216}$  in the range of 500poise or more among —(1) type.

[Claim 2] The layered product for canning according to claim 1 characterized by forming said polyester layer by heat adhesion of an extrusion coat or a cast film.

[Claim 3] The seamless can characterized by forming a layered product given in any [ claim 1 thru/or ] of 2 they are with draw forming, or a diaphragm and cover-printing shaping.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention has the workability which could use it for the coffee drink and tea restoration which are pasteurized, and the storage stability in an elevated temperature has been notably improved by the detail, and was more excellent in it, shock resistance (dent-proof nature), and corrosion resistance about the seamless can manufactured using the layered product for canning, and this layered product, and relates to the seamless container fabricated from the layered product excellent in the shelf life of contents, and this layered product.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a side-face non-joint can (side seamless can), conventionally Metal materials, such as an aluminum plate, a tin plate, or a chromium-plated-tin-free-steel plate, are given to at least one step of spinning between a diaphragm dice and punch. It forms in the cup which consists of the pars basilaris ossis occipitalis connected without the joint to one at a drum section and this drum section without a side-face joint, subsequently to said drum section, ironing is added between cover-printing punch and a dice by request, and what carried out the thinning of the container drum section is known. Moreover, bending and lengthening in the curvature corner section of a redrawing dice, and carrying out the thinning of the side-attachment-wall section instead of ironing, is also already known (JP,56-501442,B).

[0003] Moreover, the approach of laminating a resin film beforehand for the metal material before shaping other than the approach of giving an organic coating to the can after shaping currently generally used widely as organic coating of a side-face non-joint can is learned, and using for JP,59-34580,B what laminated the polyester film guided to the metal material from a terephthalic acid and tetramethylene glycol is indicated. Moreover, on the occasion of manufacture of the redrawing can twisted for bending and lengthening, using cladding, such as a vinyl organosol, epoxy, FENORIKUSU, polyester, and an acrylic, is also known.

[0004] Using for canning what laminated the polyester film which there are many proposals, for example, was guided to the metal material by JP,59-34580,B from a terephthalic acid and tetramethylene glycol also about manufacture of polyester cladding is indicated. Moreover, the paint film which changes from the polyethylene terephthalate with which biaxial orientation remains to a front face is indicated by JP,5-4229,A, and it is further proposed by JP,6-172556,A at it that limiting viscosity [ $\eta$ ] uses 0.75 or more polyester film for a metal lamination.

[0005] Furthermore, the polyester film layer which makes a metal plate and an ethylene terephthalate unit a subject at JP,3-101930,A, It consists of a layered product with the adhesion primer layer which intervenes between a metal plate and polyester film as occasion demands. This polyester film layer The inside of a formula  $R_x = IA/IB$  type, and IA [ parallel to a polyester film front face ] The X diffraction reinforcement by the diffraction side of about 0.34nm of spacings (a CuKalpha X diffraction angle is 24 degrees to 28 degrees), IB X diffraction reinforcement by the diffraction side of about 0.39nm of spacings (a CuKalpha X diffraction angle is 21.5 degrees to 24 degrees) parallel to a polyester film front face, The cladding for diaphragm cans characterized by for the X diffraction reinforcement come out of and defined being within the limits of 0.1 thru/or 15, and consisting of the film layer whose anisotropy characteristic of

the orientation within a field of a crystal is 30 or less is indicated. moreover, the above-mentioned cladding — extracting — redrawing shaping — carrying out — and redrawing shaping — facing — the boiler barrel side-attachment-wall section — bending — lengthening — thinning is carried out and the thinning diaphragm can which changes is indicated.

[0006] Again furthermore, to JP, 7-195619, A It consists of a metal plate and resin covering prepared on this metal plate one side or both sides. This resin covering When it is guided from [A] dicarboxylic acid and a dihydroxy compound and a dicarboxylic acid component is made into 100-mol %, a dicarboxylic acid component The crystalline saturated polyester resin layer which consists of 99-85 mol % of terephthalic acids, and 1-15 mol % of isophthalic acid, It is guided from [B] dicarboxylic acid and a dihydroxy compound, and a dicarboxylic acid component consists of a terephthalic acid. A dihydroxy component While consisting of two-layer [ with the amorphous saturated polyester resin layer which consists of 99-70 mol % and 1-30 mol % of cyclohexane dimethanol / % and 0-5 mol % of diethylene glycols / % of ethylene glycol ] The resin clothing metal plate for diaphragm cover-printing cans characterized by carrying out the laminating so that [B] amorphous saturated polyester resin layer may touch the above-mentioned metal plate is indicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The seamless can formed from the layered product which covered thermoplastic polyester Although the advantage that the treatment facility of the baking furnace of a paint film or coating exhaust gas is unnecessary, and there is no air pollution like the usual paint processing that what is necessary is just to give a resin film to the metal material before shaping, and it is not necessary to perform paint processing to the can after shaping is given It is necessary to use the film by which biaxial stretching was carried out as polyester film, and there is a fault that the cost of a film becomes high for this reason.

[0008] That is, in a general metal-resin layered product, although extruding and carrying out the coat of the resin on a metal base is performed widely, if this knockout coat method is applicable also in the case of polyester, it is expectable that the activity accompanying film production and extension and the cost for it can be reduced.

[0009] However, especially, although heat treatment of production process top versatility is received in a metal-polyester layered product and the layered product for seamless container formation, on the occasion of this heat treatment, there is un-extending, i.e., the inclination the polyester of orientation carries out [ an inclination ] heat crystallization (generation of milkiness-lamellae) at last, and covering becomes weak and produces the problem that workability is spoiled. If the polyester of a layered product is maintained in the molecular orientation condition, since lamellae-ization in the case of heat treatment will be prevented, this is a reason using the polyester film by which orientation was carried out to laminatings.

[0010] Moreover, although the so-called T-die method using an extruder and a T die as an approach of extruding and laminating thermoplastics on a base material and manufacturing a layered product is learned When it is going to carry out the extrusion lamination of the polyester resin by the T-die method, an unstable flow inside an extruder and a die, Since the both ends where a lifting and uniform thickness were obtained, and were [ the phenomenon ] hard and carried out lug blurring of the so-called draw resonance phenomenon which occurs lug blurring resulting from the lack of tension after coming out of a T die, and a meandering phenomenon needed to be trimmed, there were troubles, like the yield is bad. These phenomena tend to happen, especially when the taking over rate of resin is gathered, and they make the high-speed lamination of polyester resin very difficult. Moreover, there is polyester resin, also when carrying out the POTA omission of the adhesiveness-reducing by heat deterioration from a T die for a lifting and cone reason, in being excessive.

[0011] Therefore, in the layered product which prepared the extrusion coat layer of polyester in bases, such as a metal, the purpose of this invention cancels the above-mentioned trouble, is to offer the layered product excellent in the homogeneity of covering, the perfection of covering, adhesion, thermal resistance, and a moldability, and is to offer the layered product [ the yield is cheaply better still and ] which can moreover be manufactured at high speed.

[0012] Furthermore, although the evaluation with which it can be satisfied of the seamless can

formed from the layered product which covered thermoplastic polyester once about corrosion resistance is obtained, an elevated-temperature retort is desired in recent years for rationalization of retort sterilization, or increase in efficiency. In the retort in an elevated temperature, it turned out that the elution volume of the low molecular weight constituent from the polyester film by the side of an inside becomes large. When a seamless can was especially used for the application of restoration of the coffee drink currently sold by can UOMA or the hot vendor, or tea, it turned out that a problem of a certain kind is still generated.

[0013] That is, under elevated-temperature wet heat conditions, the amount of shift to the contents of the low molecular weight constituent inevitably contained in the film becomes large, and the extract of the component which is a macromolecule component comparatively and is originally the very small thing of solubility to a water solution also in a low molecular weight constituent becomes remarkable. Far, at least, high temperature processing or when being saved further for a long period of time, it condenses, grain size becomes large, and the component of the amount of macromolecules has the case which shifted into contents where muddiness is produced, and that of the amount which shifts to contents is not mentally more desirable comparatively than the amount of limits under a Notice-of-the-Ministry-of-Health-and-Welfare regulation and the U.S. FDA regulation. Furthermore, even if it faces shaping to the seamless can of a polyester covering metal layered product, much more improvement in a moldability is desired. That is, although it is required for saving of ingredient cost to perform the thinning of a boiler barrel to altitude while raising a contraction ratio, for that, the polyester enveloping layer to be used must also be borne at this cruel processing.

[0014] Therefore, while other purposes of this invention can, cheaply and at best [ the yield ] moreover, manufacture the lamination plate which was excellent in the perfection and adhesion of covering, and was excellent in the moldability at high speed in preparing the extrusion coat layer of polyester in bases, such as a metal In high temperature processing and a mothball, shift into the contents of the low molecular weight constituent which exists inevitably in polyester is suppressed as much as possible, and it is in offering the layered product for canning for manufacturing the seamless can which controls muddiness, and this seamless can.

[0015]

[Means for Solving the Problem] Said thermoplastic polyester layer consists of a dicarboxylic acid component which makes an aromatic series dicarboxylic acid component a subject, and more than 0.5 mol % of all glycol components, less than [ 20 mol % ] and the glycol component it is 1 and 4-cyclohexane dimethanol component 1 thru/or whose 15-mol% of suitably in the layered product for canning which consists of a metal base and a thermoplastic polyester layer prepared in this base front face according to this invention, and it sets to the temperature at the time of melting extrusion, and is the following formula (1).

$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216}$  The layered product for canning characterized by having the layer of the copolymerized polyester which the melt viscosity ratio (R) come out of and defined is in 2.0 or more range, and  $\eta_{1216}$  has in the range of 500poise or more which is the melt viscosity of shear-rate 1216sec<sup>-1</sup> [ in /  $\eta_{12.2}$  is the melt viscosity of shear-rate 12.2sec<sup>-1</sup> in the extrusion temperature of polyester, and / in  $\eta_{1216}$  / the extrusion temperature of polyester ] is offered among —(1) type. According to this invention, the seamless can characterized by forming the above-mentioned layered product with draw forming, or a diaphragm and cover-printing shaping again is offered.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Although [operation] this invention relates to the layered product for canning which consists of a metal base and a thermoplastic polyester layer prepared in this base front face As this thermoplastic polyester, more than 0.5 mol % of an aromatic series dicarboxylic acid component and all glycol components Are copolymerized polyester which consists of less than [ 20 mol % ] and a glycol component 1 thru/or whose 15-mol % are 1 and 4-cyclohexane dimethanol components suitably, and, moreover, it sets to the temperature at the time of melting extrusion. It is the description of this invention to have used the copolymerized polyester which has the melt viscosity ratio (R) defined by said formula (1) in 2.0 or more range, and has  $\eta_{1216}$  in the range of 500poise or more. According to this invention, the trouble of

the conventional technique is canceled according to the above-mentioned description. The homogeneity of covering, If it becomes possible for the yield to be cheaply good and to manufacture the layered product excellent in the perfection of covering, adhesion, thermal resistance, and a moldability moreover at high speed and a can is further manufactured using this layered product, it will set to high temperature processing and a mothball. Shift into the contents of the low molecular weight constituent which exists inevitably in polyester is suppressed as much as possible, and it becomes possible to control muddiness.

[0017] First, it is important for the copolymerized polyester used by this invention to contain 1 of the amount to which the above was limited as a polyhydric-alcohol component, and 4-cyclohexane dimethanol component also in respect of the point of a melt flow rate, or retort-proof nature.

[0018] Drawing 1 of an accompanying drawing is the graph which set the axis of ordinate as the melt viscosity ratio (R) mentioned above, and plotted the melt flow rate by setting an axis of abscissa as  $\eta_{1216}$  about various polyester. From this graph, the copolymerized polyester containing 1 and 4-cyclohexane dimethanol component has a high melt viscosity ratio (R) also in various polyester, and having the description that the value of  $\eta_{1216}$  is also large, moreover is understood.

[0019] In this invention, inside an extruder or a dice, melting extrusion of polyester is performed by the high shear rate, and the above-mentioned shear rate is used for making melt viscosity ( $\eta_{1216}$ ) of shear rate  $1216\text{sec}^{-1}$  into a problem as this one reference value of a high shear rate. moreover, the melt viscosity ratio (R) of said formula (1) — high — the melt viscosity of shear rate  $1216\text{sec}^{-1}$  — low — although it is a ratio with the melt viscosity of shear rate  $12.2\text{sec}^{-1}$  and the 100 times as many range as this is taken as range of a shear rate, this ratio shows the non-Newtonian nature of a polyester melting fluid. That is, in the case of a Newtonian nature fluid, a melt viscosity ratio (R) is 1.0, but this melt viscosity ratio (R) comes to take a big value compared with 1 as the gap from a Newtonian fluid becomes large.

[0020] Although it was generally effective to have had the stable fluidity and to have used resin with large melting tension in order to control a draw resonance phenomenon, with polyester, it extruded in the usual extruder, the very thing became impossible from increase of melting tension being accompanied by the remarkable rise of viscosity in many cases, and high-speed extrusion was impossible. When extrusion temperature is raised and extrusion is made possible, from adhesiveness-reducing, tension reduction, etc. of resin, dropping of the melting resin from an above-mentioned draw resonance phenomenon or an above-mentioned die cannot be caused, and a high-speed lamination cannot be performed.

[0021] On the other hand, in this invention, after being released from a dice, a shear does not start, but while polyester melt is maintained by hypoviscosity and the extrusion of it becomes possible by low loading in the interior of the large extruder of a shear rate in relation to the melt viscosity property mentioned above, since a viscosity rise is carried out and melting tension also increases, dripping and the draw resonance phenomenon of resin are controlled. Moreover, the inside of passage, and inside a dice, since polyester melt has a non-Newtonian flow property, it is hard to produce an unstable flow and generating of a draw resonance phenomenon is controlled also at this point.

[0022] Conventionally, it generates lug blurring as it is shown in the example of a comparison mentioned later, when the melt viscosity ratio (R) of the polyester currently used for manufacture of a metal-polyester layered product takes 1 or the value before and behind that and laminates such polyester on a base on an extrusion coat. Since lug blurring becomes so intense that it becomes a high speed, it cannot perform high-speed extrusion.

[0023] On the other hand, controlling generating of lug blurring or the Botha omission completely as shown in the example later mentioned by setting a melt viscosity ratio (R) and  $\eta_{1216}$  as the above-mentioned range according to this invention, it becomes laminable at the high speed of 100 or more m/min, and this is an unexpected advantage by this invention.

[0024] In the polyester used for this invention, the melt viscosity ( $\eta_{1216}$ ) in shear rate  $1216\text{sec}^{-1}$  needs to be 500poise or more, less than [ this ], produces dropping of the melting resin from a dice, and cannot be produced. Moreover, although it depends for the upper limit on

the engine performance of an extruder, in order to make too much load of an extruder mitigate generally and to prevent generating of melt fracture, it is desirable [ the above eta 1216 ] that it is 4000poise or less. On the other hand, although a melt viscosity ratio (R) needs to be 2.0 or more and there is especially no upper limit, the upper limit of the polyester which may come to hand industrially is the thing of 10.

[0025] In high temperature processing and a mothball, the copolymerized polyester containing 1 of the amount specified by this invention and 4-cyclohexane dimethanol component suppresses shift into the contents of the low molecular weight constituent which exists inevitably in polyester as much as possible, and shows the unexpected operation effectiveness of controlling muddiness. By the copolymerized polyester containing 1 [ five mol % ] and 4-cyclohexane-dimethanol component, generating of muddiness is controlled by turbidity 0.7 in the same trial to that (example of comparison 2 reference mentioned later) in which the polyester which consists of the same presentation except not containing 1 and 4-cyclohexane dimethanol component generates muddiness of turbidity 4 in a retort trial as shown in the example mentioned later (example 1 reference mentioned later).

[0026] When 1 in copolymerized polyester and the content of 4-cyclohexane dimethanol component are lower than the range of this invention, the effectiveness of controlling the elution of a low molecular weight constituent is inadequate, and if it exceeds the range specified by this invention on the other hand, since the adsorption inclination of the flavor component in contents will increase and the shelf life of contents will fall by this, it is not desirable. Moreover, if the content of 1 and 4-cyclohexane dimethanol component becomes excessive, polyester will come to produce milkiness and corrosion at the process of an amorphous next door and retort sterilization.

[0027] According to this invention, since the draw resonance phenomenon at the time of film production or a lamination is canceled, there is an advantage of the film width which can be used being wide, and the membranous yield being good, and excelling in the productivity at the time of film production or a lamination. Moreover, since the neck in at the time of extrusion is small, while membranous trimming width of face is small, the film width which can be ended and used is wide and the yield becomes good, it becomes what was excellent also in membranous smoothness. For this reason, according to this invention, the copolymerized polyester enveloping layer excellent in the homogeneity of covering and the perfection of covering is formed. The copolymerized polyester enveloping layer of the lamination plate by this invention is excellent in adhesion with bases, such as a metal, and excellent also in the moldability to a container etc.

[0028] Although it is important to carry out melting extrusion of the copolymerized polyester of a specific melt viscosity property at this invention as above-mentioned, it is important for it and coincidence to quench an extrusion object. That is, by quenching resin after extrusion, generation of a big and rough crystal is controlled and the outstanding moldability is held on the occasion of biaxial-stretching processing of shaping to the container of a lamination plate, and a film.

[0029] The thermoplastic polyester used for [thermoplastic copolymerized polyester] this invention contains suitably more than 0.5 mol % of the dicarboxylic acid component which makes an aromatic series dicarboxylic acid component a subject, and all glycol components, less than [ 20 mol % ], and the glycol component 1 thru/or whose 15-mol % are 1 and 4-cyclohexane dimethanol components.

[0030] As an acid component to which polyester is guided, a terephthalic acid, isophthalic acid, An orthochromatic FUTARU acid, a P-beta-oxyethoxy benzoic acid, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid, Dibasicity aromatic series dicarboxylic acid, such as JIFENOKISHI ethane -4, 4'-dicarboxylic acid, and 5-sodium sulfoisophtharate, Alicycle group dicarboxylic acid, such as a hexahydro terephthalic acid and cyclohexanediacetate, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as an adipic acid and a sebacic acid, trimellitic acid, Pyromellitic acid, a hemi merit acid, 1, 1 and 2, 2-ethane tetracarboxylic acid, 1, 1, 2-ethane tricarboxylic acid, 1 and 3, 5-pentane tricarboxylic acid, 1, 2 and 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic acid, biphenyl - Polybasic acid, such as 3, 4, 3', and 4'-tetracarboxylic acid, etc. is mentioned. Of course, even when these are independent, even two or more sorts of combination is used.



[0031] As an alcoholic component to which polyester is guided, polyhydric alcohol, such as diols, such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexylene glycol, diethylene-glycol, triethylene glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol, and pentaerythritol, glycerol, trimethylol propane, 1 and 2, 6-hexane triol, a sorbitol, 1, 1 and 4, 4-tetrakis (hydroxymethyl) cyclohexane, etc. is mentioned. Of course, even when these are independent, even two or more sorts of combination is used.

[0032] The copolymerized polyester used for this invention is guided from the dicarboxylic acid component which makes aromatic series dicarboxylic acid a subject, and, as for aromatic series dicarboxylic acid, such as terephthalic acid, it is desirable to exist more than at 50 mol % of a dibasic-acid component, moreover, more than 0.5 mol % of a glycol component, and less than [ 20 mol % ] — although it consists of 1 and 4-cyclohexane dimethanol component 1 thru/or 15-mol% of suitably, it is good ethylene glycol and/or a butylene glycol, and for the other glycol component to consist of ethylene glycol suitably especially.

[0033] the polyfunctional component of the polybasic acid of three or more organic functions, and/or polyhydric alcohol — per [ 0.05 ] whole copolymerized polyester thru/or 3.0-mol % — desirable — 0.1 thru/or 3.0-mol % — there is an inclination it to become difficult to acquire the melt viscosity property mentioned above if containing is desirable and it is lower than the above-mentioned content, and if [ than the above-mentioned content ] more, a melting extrusion property will fall, or there is an inclination for the mechanical property of an enveloping layer and thermal resistance to fall. Especially as a polyfunctional component, polyhydric alcohol, such as pentaerythritol, is suitable.

[0034] The copolymerized polyester used for this invention should have the molecular weight of the film formation range, and it is good 0.5 thru/or 1.5, and for especially the limiting viscosity [eta] measured using a phenol / tetrachloroethane mixed solvent as a solvent to be in the range of 0.6 thru/or 1.5. Moreover, 200 thru/or 260 degrees C, and a glass transition point (Tg) are [ the melting point (Tm) of copolymerized polyester ] good to be in 50 thru/or the range of 100 degrees C.

[0035] As for the copolymerized polyester used for this invention, in the temperature at the time of melting extrusion, it is desirable that it is what has 0.2 thru/or the melting tension of 2.0g again, and when melting tension is lower than the above-mentioned range, there is an inclination which draw resonance (lug blurring) generates, and when melting tension is higher than the above-mentioned range, on the other hand, it has the inclination to generate a film piece under a high speed.

[0036] When a die swell is smaller than the above-mentioned range, there is an inclination which draw resonance (lug blurring) generates, and although it is still more desirable in the temperature at the time of melting extrusion that it is what has the die swell of 1.3 thru/or 2.0 as for copolymerized polyester and it is related also to melting tension, when a die swell is larger than the above-mentioned range, on the other hand, there is an inclination to generate a film piece under a high speed.

[0037] Copolymerized polyester is following type (2)  $d = M_w/M_n$  again. — (2)

$M_w$  is weight average molecular weight among a formula, as for  $M_n$ , it is desirable that it is the thing which is number average molecular weight and whose polydispersed degree (d) come out of and defined is 2.5 or more, and if polydispersed degree (d) is within the limits of the above, the stable extrusion nature will be secured.

[0038] Especially the difference of the consistency of the copolymerized polyester enveloping layer of a lamination plate and an amorphism consistency by the extrusion of this invention has the description or less of 0.03 0.05 or less. It is the consistency by which the relational expression of the above-mentioned consistency is measured here, and rho is measured with the density gradient tube method of a polyester enveloping layer among following type  $\rho - \rho_a \leq 0.05$  type, and  $\rho_a$  is the consistency of the amorphism sample which held the above-mentioned polyester enveloping layer for 3 minutes at temperature higher 30 degrees C than the melting point, and was subsequently quenched and created in liquid nitrogen. It is come out and expressed.

[0039] With the lamination plate of this invention, since the consistency of a copolymerized



polyester enveloping layer is controlled by the above-mentioned range, the structure is accepted to be that whose workability over a diaphragm or diaphragm-cover printing whose adhesion over bases, such as near and a metal, improves to non-\*\*, and is improving.

[0040] In this invention, after it is desirable to make a with a molecular weight [ per above-mentioned copolymerized polyester 100 weight section ] of 400 or more non-sulfur system antioxidant contain in the range of 0.01 thru/or the 1.5 weight section and this receives heat treatment in an elevated temperature, dent-proof nature can be raised remarkably.

[0041] That is, with the seamless can which carries out draw forming of the metal-polyester layered product, and changes, distortion remains to the copolymerized polyester enveloping layer, and it is desirable to remove this distortion by heat treatment in an elevated temperature in respect of the endurance of a can, or hot water resistance. Although the specific copolymerized polyester used by this invention is what was excellent in dent-proof nature in itself, when heat treatment for 3 minutes is received, for example at 240 degrees C, the current value after a denting test (scale of metal exposure) reaches the big value of about tenmA, and this cause is for receiving heat degradation with remarkable copolymerized polyester.

[0042] Although it is common to blend an antioxidant for heat degradation prevention of resin, in having blended the most general 2,6-di-t-butyl-p-cresol (BHT) as an antioxidant, for example, the heat degradation prevention at the time of heat treatment is not attained, either, but the current value after a denting test is also still high level. This has the small molecular weight of BHT, and on the melting extrusion conditions of the polyester which serves as an elevated temperature comparatively, the many volatilize and it originates in antioxidizing effectiveness sufficient at the time of heat treatment not being acquired.

[0043] On the other hand, if a with a molecular weight of 400 or more non-sulfur system antioxidant is chosen and this is blended with said copolymerized polyester, while the degradation at the time of heat treatment will be prevented completely, it can control to a value lower 4 figures than the value in the current value after a denting test not being added, and this is the unexpected effectiveness in this invention. In addition, the antioxidant to be used is limited with the non-sulfur system for coloring and a nasty smell being emanated in the added polyester constituent in the antioxidant of a sulfur system.

[0044] In this invention, if it is also important to use the above-mentioned antioxidant in the amount to which 0.01 thru/or the 1.5 weight section were limited and it is less than the above-mentioned range, predetermined effectiveness will not be acquired, and when it exceeds the above-mentioned range on the other hand, there is an inclination to produce gelation of polyester and for shaping to a seamless can to become difficult.

[0045] The antioxidant used for this invention is a with a molecular weight of 400 or more antioxidant. Although not limited to this, a macromolecule phenolic antioxidant, For example, tetrakis [methylene-3 (3', 5'- G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate methane (molecular weight 1177.7), 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-buthylphenyl) butane (molecular weight 544.8), 1, 3, and 5-trimethyl — 2, 4, and 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene (molecular weight 775.2) — Bis[3 and 3'-screw-(4'- hydroxy-3'-t-buthylphenyl) butyric acid] glycol ester (molecular weight 794.4), 1, 3, 5-tris (3', 5'- G t-butyl -4'-hydroxybenzyl)-s-triazine 2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) trione (molecular weight 783.0), A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (molecular weight 586.8), 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (molecular weight 638.9) etc. can be used. Tetrakis [methylene-3 (3', 5'- G t-butyl -4'-hydroxyphenyl) propionate methane is suitable also in especially inside.

[0046] As other examples of a with a molecular weight of 400 or more antioxidant, tocopherols, such as a tocopherol system antioxidant, for example, alpha-mold, beta-mold, gamma-mold, and delta-mold, can be mentioned. Especially the alpha-tocopherol is suitable.

[0047] These antioxidants are used in the amount of per [ 0.01 ] said polyester thru/or polyester constituent 100 weight section thru/or the 1.5 weight section.

[0048] Of course, pigments, such as anti blocking agents, such as the well-known compounding agent for resin, for example, amorphous silica etc., and a titanium dioxide (titanium white), various antistatic agents, lubricant, etc. can be blended with this polyester constituent according to a

well-known formula in itself.

[0049] In this invention, various resin modifiers can be blended with the copolymerized polyester to be used by request. As such a resin modifier, olefin system resin, for example, low -, inside -, or the polyethylene of a quantity-consistency, Isotactic polypropylene, syndiotactic polypropylene, a line -- low density polyethylene and a line -- super-low density polyethylene and ethylene propylene rubber -- Polybutene -1, an ethylene-butene-1 copolymer, a propylene-butene-1 copolymer, An ethylene-propylene-butene-1 copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, An ion bridge formation olefine copolymer (ionomer), an ethylene-acrylic ester copolymer, Maleic-anhydride graft denaturation polypropylene, maleic-anhydride graft conversion polyethylene, metaglycidyl acrylate (meta) ester graft denaturation polypropylene, metaglycidyl acrylate (meta) ester graft denaturation polyethylene, etc. are mentioned. These resin modifiers are good to use below in 50 weight sections per copolymerized polyester 100 weight section.

[0050] In [base, such as metal,] this invention, a metal plate, a metallic foil and paper, other plastic film, or a sheet is mentioned as a base which should laminate a polyester layer. Also among these, a metal plate is desirable and light metal plates, such as various surface treated steel sheets and aluminum, are used as a metal plate.

[0051] As a surface treated steel sheet, a steel plate can be after [ annealing ]-secondary-cold-rolled a cold press total, and a kind of surface treatment, such as galvanization, tinning, nickel plating, electrolysis chromate treatment, and chromate treatment, or the thing performed two or more sorts can be used. An example of a suitable surface treated steel sheet is an electrolysis chromate treatment steel plate, it has the chromic-acid ghost layer of 10 the chromium metal layer of 200 mg/m<sup>2</sup> and 1 thru/or 50 mg/m<sup>2</sup> (chromium metal conversion), and this thing is especially excellent in the combination of paint film adhesion and corrosion resistance. Other examples of a surface treated steel sheet are 0.5 thru/or 11.2 g/m<sup>2</sup>. It is the hard tin plate which has the amount of tinning. As for this tin plate, it is desirable to perform chromate treatment or chromic-acid-phosphating from which the amount of chromium serves as 1 thru/or 30 mg/m<sup>2</sup> by chromium metal conversion.

[0052] Furthermore, as other examples, the aluminium coating steel plate which performed aluminum plating, an aluminum pressure welding, etc. is used.

[0053] As a light metal plate, the aluminium alloy plate other than the so-called aluminum plate is used. As for the aluminium alloy plate excellent in the point of corrosion resistance and workability, the remainder has the presentation of aluminum Mn:0.2 thru/or 1.5 % of the weight, Mg:0.8 thru/or 5 % of the weight, Zn:0.25 thru/or 0.3 % of the weight, and Cu:0.15 thru/or 0.25% of the weight. Also as for these light metal plates, it is desirable to perform chromate treatment, or the chromic acid/phosphating from which the amount of chromium serves as 20 thru/or 300 mg/m<sup>2</sup> by chromium metal conversion.

[0054] having 0.100 thru/or the thickness of 0.500mm generally, although the blank thickness of a metal plate, i.e., the thickness of the can bottom section, (tB) is different with the application or size of a metaled class and a container -- good -- among these -- also coming out -- in the case of a surface treated steel sheet, it is good to have 0.15 thru/or the thickness of 0.40mm in the case of 0.10 thru/or the thickness of 0.30mm, and a light metal plate.

[0055] What is in the range whose thickness is 0.005 thru/or 0.120mm among a surface-treated-steel foil or a light metal foil as a metallic foil is used. This metallic foil is useful although the so-called cup container is manufactured.

[0056] In drawing 2 which shows an example of the cross-section structure of the layered product of [its layered product and manufacture approach] this invention, this layered product 1 consists of the metal base 2 and the copolymerized polyester layer 3 located in an inside side at least. Although the outside coat 4 is formed in the metal base 2, this outside coat 4 may be the same as that of the copolymerized polyester layer 3, and may be the usual tin paint and resin (polyester) film covering.

[0057] In drawing 3 which shows other examples of the cross-section structure of a layered product, it is the same as that of the case of drawing 2 except having formed the layer 5 of the primer for adhesion between the copolymerized polyester layer 3 and the metal base 2.

[0058] In drawing 4 which shows other examples of the cross-section structure of a layered

product, it is the same as that of the case of drawing 2 except having used the copolymerized polyester layer 3 as the substrate resin layer, and having formed the surface resin layer 6 of the polyester of an ethylene terephthalate system or an ethylene naphthalate system on this copolymerized polyester layer 3.

[0059] The polyester-metal lamination plate used for this invention can be manufactured by extruding and carrying out the coat of said copolymerized polyester, and carrying out heat adhesion on a metal base, in the state of melting. Moreover, it can manufacture also by making a metal base carry out heat adhesion of the copolymerization polyester film produced beforehand as an exception method.

[0060] In this invention, the copolymerized polyester layer used for heat adhesion of an extrusion coat and a film may be a monolayer, or may be the thing of a multilayer laminated structure. In a multilayer case, it is good to consist of the copolymerized polyester which the substrate resin layer mentioned above, and to consist of the copolymerized polyester which makes a subject the ethylene terephthalate system, the ethylene naphthalate system crystallinity polyester, or the ethylene terephthalate unit which the surface resin layer mentioned above, and includes an ethylene isophthalate unit in the amount not more than 20 mol %. As for a surface resin layer, it is desirable to have a glass transition point ( $T_g$ ) 70 degrees C or more.

[0061] It is good 2 thru/or for 100 micrometers especially of thickness of the copolymerized polyester layer used for this invention to be in 5 thru/or the range of 50 micrometers in respect of a metaled protective effect and workability as a whole.

[0062] In drawing 5 for explaining the manufacture approach by the extrusion coat method of a polyester-metal lamination plate, as occasion demands, preheating of the metal plate 11 is carried out with heating apparatus 12, and it is supplied to nip location 13a between the lamination roll 13 of a pair, and 13. On the other hand, copolymerization copolymerized polyester is extruded in the form of thin films 15 and 15 through the die heads 14 and 14 of the extruder arranged at the both sides of a metal plate, is supplied between the lamination roll 13 and a metal plate 11, and is stuck to a metal plate 11 by pressure with the lamination roll 13. The lamination roll 13 is held at fixed temperature, and it cools from both sides and it obtains a layered product 16 while sticking by pressure the thin film 15 which changes from copolymerized polyester to a metal plate 11 and carrying out heat adhesion of both. Quenching is performed, in order to lead the layered product 16 formed to the tank 18 grade for cooling further generally and to prevent heat crystallization.

[0063] By this extrusion coat method, sufficient workability over the spinning which subsequently performs the layer of copolymerized polyester since the difference with level with low crystallinity and an amorphism consistency is controlled by 0.05 or less is guaranteed by quenching by selection, roll, and cooling pool of a resin presentation. Of course, quenching actuation is not limited to the above-mentioned example, can spray cooling water on the lamination formed, and can also quench a lamination.

[0064] Heat adhesion of the copolymerized polyester to a metal base is performed by the heating value which a melting polyester layer has, and the heating value which a metal plate has. whenever [stoving temperature / of a metal plate] — ( $T_1$ ) general — 90 degrees C — or the temperature of 100 degrees C thru/or 280 degrees C is especially suitable, and, on the other hand, the 290 degrees C of the range of 10 degrees C thru/or 150 degrees C are suitable for the temperature of a lamination roll.

[0065] In this invention, the polyester film beforehand produced by manufacture of a layered product can also be used. The above-mentioned copolymerized polyester is fabricated by the T-die method on a film, and this film uses it as the cast film of the supercooled non-orientation. The film of this non-orientation can also be used for heat adhesion, and this cast film can also be used for manufacture of a lamination of serial or the thing which carried out coincidence biaxial stretching and carried out heat setting of the film after extension at extension temperature.

[0066] In drawing 6 for explaining the lamination approach which uses polyester film, it heats to the temperature ( $T_1$ ) more than the melting point ( $T_m$ ) of the polyester which uses a metal plate 11 with a heating roller 12, and supplies between the lamination roll 13 and 13. On the other

hand, polyester film 15 is rolled and unfolded from a supply roll 17, and is supplied by the physical relationship which sandwiches a metal plate 11 between the lamination roll 13 and 13. The lamination rolls 13 and 13 are maintained at temperature ( $T_2$ ) lower than a heating roller 12, and make both sides of a metal plate 11 carry out heat adhesion of the polyester film. The tank which held the cooling water 18 for quenching the lamination plate 16 formed under the lamination rolls 13 and 13 is prepared, and the guide idler 19 which leads a lamination plate into this tank is arranged.

[0067] Generally temperature ( $T_m+0$  degree C thru/or  $T_m+100$  degree C especially  $T_m+0$  degree C thru/or  $T_m+50$  degree C) is suitable, and, on the other hand, whenever [stoving temperature / of a metal plate] ( $T_1$ ) is the temperature  $T_2$  of the lamination roll 13, 70 degrees C thru/or the range of 180 degrees C which is 80 degrees C thru/or especially 150 degrees C are suitable.

[0068] The adhesion primer prepared by request between polyester film and a metal material shows the adhesive property excellent in both the metal material and the copolymerized polyester layer. The typical thing of a primer coating excellent in adhesion and corrosion resistance is a phenol epoxy system coating which consists of various phenols, the resol mold phenoplast guided from formaldehyde, and a bisphenol mold epoxy resin, and are 50:50 thru/or 5:95-fold quantitative ratio, and a coating especially contained by the weight ratio of 40:60 thru/or 10:90 especially about phenol resin and an epoxy resin. An adhesion primer layer is good to prepare in 0.01 thru/or the thickness of 10 micrometers generally. An adhesion primer layer may be beforehand prepared on a metal material.

[0069] Manufacture of the lamination plate in this invention is not limited to the above-mentioned approach. That is, a lamination plate can be manufactured also by the so-called sandwiches lamination which carries out melting extrusion of the copolymerized polyester mentioned above between the film which is not extended [the extension formed beforehand thru/or], the metal base, etc. This means has the advantage which can carry out the laminating of two or more resin with which the melting points differ very much, or the resin inferior to base material adhesion. Of course, it can be used in favor also of also carrying out a laminating to ethylene terephthalate system quantity crystallinity polyester film through the melt of a polyester blend object which mentioned the metal base above.

[0070] In drawing 7 which shows an example of the seamless can of [seamless can and its manufacture] this invention, this seamless can 21 is based on drawing-redrawing processing of the polyester-metal lamination 1 mentioned above, is bent, and is lengthened, or is further formed of ironing, and consists of a pars basilaris ossis occipitalis 20 and the side-attachment-wall section 22. The flange 24 is formed in the upper limit of the side-attachment-wall section 22 through the neck section 23 of the request. this can 21 — a pars basilaris ossis occipitalis 20 — comparing — the side-attachment-wall section 22 — bending — lengthening — or — further — ironing — 20 of layered product former thickness — or 95%, thinning is carried out so that it may become especially 30 thru/or 85% of thickness.

[0071] The seamless can of this invention is manufactured by extracting the above-mentioned copolymerized polyester-metal lamination plate to a closed-end cup between punch and a dice, carrying out — deep-drawing shaping, and carrying out bending growth in a deep-drawing phase, or performing the thinning of the cup side-attachment-wall section by cover printing further. That is, moreover, deformation for thinning is carried out to this sequence in the combination of the deformation (bending and lengthening) by the load of can shaft orientations (the height direction), and the deformation (cover printing) by the load of the can thickness direction. bending — lengthening — giving the molecular orientation to the direction of a c-axis of an ethylene terephthalate unit, on the other hand, cover printing gives molecular orientation parallel to the film plane of the benzene side of an ethylene terephthalate unit.

[0072] The seamless can of this invention performs the thinning of the cup side-attachment-wall section by being obtained by the closed-end cup draw forming or by carrying out deep-drawing shaping further, and carrying out bending growth of the above-mentioned polyester-metal lamination plate in this deep-drawing phase preferably, or bending and lengthening, and performing \*\*\*\*\*.

[0073] For example, according to deep-drawing bending \*\*\*\* shaping (it extracts — bending and

extending redrawing shaping), before being fabricated from cladding, it holds for the annular attachment component in which the diaphragm cup was inserted into this cup, and the redrawing dice located in the bottom of it. these attachment components and a redrawing dice, and the same axle — and redrawing punch arrangement is carried out so that the inside of an attachment component can be gone in and out. Redrawing punch and a redrawing dice are relatively moved so that it may gear mutually.

[0074] thereby, the side-attachment-wall section of a last diaphragm cup should pass the curvature corner section from the peripheral face of an annular attachment component — the part which is bent at right angles to the method of the inside of a path, and is specified on the annular base of an annular attachment component, and the top face of a redrawing dice — a passage — a redrawing dice — it is bent by the operation corner section almost at right angles to shaft orientations, and can fabricate in the deep-drawing cup of a minor diameter rather than a last diaphragm cup.

[0075] Under the present circumstances, the thinning according the radius of curvature (Rd) of the operation corner section of a redrawing dice to the bending tension of the side-attachment-wall section can be performed [ take / 1 thru/or / of metal plate blank thickness (tB) / especially for the one 2.9 times dimension / 1.5 thru/or / of this / it / 2.9 times ] effectively. It does not come to accept it, but fluctuation of the thickness in the lower part and the upper part of the side-attachment-wall section is canceled, and uniform thinning becomes possible over the whole. Generally, the thinning of the side-attachment-wall section of a boiler barrel can be especially carried out to the thickness to 40% to 80% or less of thickness, and 45% on blank thickness (tB) criteria.

[0076] In the case of a deep-drawing can, it is the following formula (5).

$$RD = \frac{D}{d} \quad \dots (5)$$

contraction-ratio RD whose D is the path of the sheared laminate material among a formula, whose d is a diameter of punch and which is come out of and defined one step — the range of 1.1 thru/or 3.0, and a total — if — it is good to be in the range of 1.5 thru/or 5.0.

[0077] Moreover, it redraws, or bends and lengthens, and then, a redrawing die can bend, it can lengthen, the ironing section can be arranged behind the processing section, and ironing can also be performed to the side-attachment-wall section.

[0078] It bends and lengthens or is the following formula (6) by cover printing further.

$$RI = \frac{tB - tW}{tB} \times 100 \quad \dots (6)$$

the inside of a formula, and tB blank thickness — it is — tW Rate RI of reduction which is the thickness of the side-attachment-wall section and which is come out of and defined It is desirable 20 thru/or to carry out thinning 95%, so that it may become especially 30 thru/or 85% of thickness.

[0079] It is good to perform cladding or shaping to apply various lubricant, for example, a liquid paraffin, synthetic paraffin, edible oil, hydrogenation edible oil, palm oil, various natural waxes, and polyethylene wax to a cup further, and according to dry lubrication on the occasion of draw forming etc. Generally the coverage of lubricant is 0.1 thru/or 10 mg/dm<sup>2</sup> especially 0.2 thru/or 5 mg/dm<sup>2</sup>, although it is different with the class. It is good to be in within the limits, and spreading of lubricant is performed by carrying out the spray coating cloth of this to a front face in the state of melting.

[0080] In order to raise the draw-forming nature to a cup, it is advantageous to fabricate, where it carried out setting heating of the temperature of a copolymerized polyester covering diaphragm cup beforehand in the range below heat crystallization temperature especially more than the glass transition point (T<sub>g</sub>) of PET and plastic flow of a resin enveloping layer is made

easy.

[0081] The inside side organic covering metal cup after shaping is \*\* given to presswork after performing the so-called trimming which cuts the part of the lug of cup opening. In advance of this trimming processing, the cup after shaping can be heated to temperature lower than the melting point above the glass transition point ( $T_g$ ) of covering resin, and distortion of covering resin can be eased. Especially this actuation is effective in order to raise the adhesion of covering and a metal in the case of thermoplastics.

[0082] Drawing-cover-printing shaping of a lamination is suitably performed by the following means. That is, before being fabricated from cladding, the diaphragm cup 30 is held for the annular attachment component 31 inserted into this cup, and the redrawing-cover-printing dice 32 located in the bottom of it, as shown in drawing 8. these attachment components 31 and the redrawing-cover-printing dice 32, and the same axle — and redrawing-cover-printing punch 33 is formed so that the inside of an attachment component 31 can be gone in and out. Redrawing-cover-printing punch 33 and the redrawing-cover-printing dice 32 are relatively moved so that it may gear mutually.

[0083] The redrawing-cover-printing dice 32 had the flat-surface section 34 in the upper part, equipped the periphery of the flat-surface section with the small operation corner section 35 of radius of curvature, had the approach section 36 of the shape of a taper to which a path increases caudad towards the perimeter which stands in a row in the operation corner section, and is equipped with the land 38 for cylinder-like cover printing (cover-printing section) through the small curvature section 37 following this approach section. The back taper-like recess 39 is established under the land 38.

[0084] the side-attachment-wall section of the last diaphragm cup 30 should pass the curvature corner section 41 from the peripheral face 40 of the annular attachment component 31 — the part which is bent at right angles to the method of the inside of a path, and is specified in the annular base 42 of the annular attachment component 31, and the flat-surface section 34 of the redrawing dice 32 — a passage — the redrawing dice 32 — it is bent by the operation corner section 35 almost at right angles to shaft orientations, and is fabricated by the deep-drawing cup of a minor diameter rather than the last diaphragm cup 30. Under the present circumstances, in the operation corner section 35, the part of the opposite side of the side which touches the corner section 35 is lengthened by bending deformation, on the other hand, after the part of the side which touches the operation corner section 35 leaves the operation corner section, it is lengthened by return deformation and the thinning depended for the side-attachment-wall section's bending by this, and lengthening is performed.

[0085] bending — lengthening — the side-attachment-wall section by which thinning was carried out contacts the approach section 36 of the small taper angle the external surface of whose is a path and which increases gradually, and the inside is in a free condition and it is shown to it to it at the cover-printing section 38. Are the preceding paragraph story of a stroke, and bend and develop it, and it stabilizes [ the stroke in which the side-attachment-wall section passes the approach section continues, perform it, and it comes, ] a next lamination, and makes the path of the side-attachment-wall section reduce a little, and ironing is equipped with it. Namely, bend and lengthen and the next lamination has the influence of vibration depended for bending and lengthening. When distortion also remains inside a film, it is in a still unstable condition and this is immediately given to ironing Although smooth ironing cannot be performed, while contacting the external surface side of the side-attachment-wall section in the approach section 36 and making the path reduce By changing an inside side into a free condition, prevent the effect of vibration, the heterogeneous distortion inside a film is also made to ease, and smooth ironing is made possible.

[0086] The side-attachment-wall section which passed the approach section 36 is introduced into the gap of the land 38 for cover printing (cover-printing section), and redrawing-cover-printing punch 33, and is rolled out by the thickness regulated in this gap (C1). the thickness C1 of the last side-attachment-wall section — 20 of layered product former thickness (t) — or it is determined that it becomes especially 30 thru/or 85% of thickness 95%. In addition, while the small curvature section 37 by the side of cover-printing section installation fixes a cover-



printing start point effectively, the layered product to the cover-printing section 38 is introduced smoothly, and the recess 39 of the shape of a back taper of the lower part of a land 38 prevents too much increase of the processing force.

[0087] When performing bending \*\*\*\*\* effectively, although the radius of curvature  $R_d$  of the curvature corner section 35 of the redrawing-cover-printing dice 32 should be 2.9 or less times of the thickness ( $t$ ) of a lamination, it should be 1 or more times of the thickness ( $t$ ) of the lamination from fracture of a lamination arising, if this radius of curvature becomes not much small.

[0088] The approach include angle ( $1/2$  of a cone angle)  $\alpha$  of the taper-like approach section 36 should have 1 thru/or 5 degrees. If this approach section include angle is smaller than the above-mentioned range, it will become what has inadequate orientation relaxation of a polyester film layer and the stabilization before cover printing, and smooth ironing becomes difficult, without bending \*\*\*\*\*'s becoming uneven (return deformation being inadequate), and producing the crack of a film, and exfoliation in any case, if an approach section include angle is larger than the above-mentioned range.

[0089] When fixing a cover-printing start point effectively, although the radius of curvatures  $R_i$  of the small curvature section 37 should be 0.3 or more times of the thickness ( $t$ ) of a lamination, and 20 or less times, especially its thing carried out to 20 or less times of the thickness ( $t$ ) of a lamination from \*\*\*\*\* of a lamination arising if this radius of curvature becomes not much large is desirable.

[0090] Although the land 38, the redrawing-cover-printing punch 33, and path clearance for cover printing are in the range mentioned above, the land length  $L$  is good to have 0.5 thru/or die length of 30mm generally. If smaller [ if this die length is larger than the above-mentioned range, there is an inclination for the processing force to become large too much and ] on the other hand than the above-mentioned range, the return after ironing may be large and may not be desirable.

[0091] In the seamless can of this invention, since the polyester layer of a flange receives severe winding up processing, it is desirable to have received mild processing as compared with the polyester layer of the can side-attachment-wall section. Thereby, the sealing performance of the winding up section and corrosion resistance can be raised. The flange formation section thicker than the thickness of the can side-attachment-wall section is formed in the upper limit of the can side-attachment-wall section after cover printing for this purpose. namely, the thickness of the can side-attachment-wall section —  $t_1$  and the thickness of a flange —  $t_2$  \*\* — if it carries out —  $t_2 / t_1$  It is good 1.0 thru/or 2.0, and to set especially a ratio to the range of 1.0 thru/or 1.7.

[0092] drawing 9 , drawing 10 , and drawing 11 which show the seamless can after redrawing-cover-printing shaping — setting — the seamless can 50 — base — although it consists of the pars basilaris ossis occipitalis 51 which has the almost same thickness as plate pressure, and the side-attachment-wall section 52 in which thinning was carried out by redrawing-ironing, the flange formation section 53 more nearly heavy-gage than this is formed in the upper part of the side-attachment-wall section 52. There are various structures in the flange formation section 53, in the example shown in drawing 10 , the external surface of the side-attachment-wall section 52 and the external surface of the flange formation section 53 are on the cylinder side of the diameter of the same, and the inside of the flange formation section 53 has the path smaller than the inside of the side-attachment-wall section 52. This type of flange formation section 53 is formed in redrawing-cover-printing punch 32 by making into the minor diameter the part in which the side-attachment-wall section is lengthened and the flange formation section 53 is located as compared with other parts. In the example shown in drawing 9 of the flange formation section 53, the inside of the side-attachment-wall section 52 and the inside of the flange formation section 53 are on the cylinder side of the diameter of the same, and the external surface of the flange formation section 53 has the larger path than the external surface of the side-attachment-wall section 52. This type of flange formation section 53 prepares the part of a minor diameter in the part following this land rather than a land, and when the flange formation section 53 carries out return deformation, it is formed while shortening die-length  $L$  of the land of a redrawing-cover-



printing die. In the example shown in drawing 11 of the flange formation section 53, while the external surface of the flange formation section 53 has a larger path than the external surface of the side-attachment-wall section 52, the inside of the flange formation section 53 has the path smaller than the inside of the side-attachment-wall section 52. In redrawing-cover-printing punch 32, while making into the minor diameter the part in which the side-attachment-wall section is lengthened and the flange formation section 43 is located as compared with other parts, this type of flange formation section 53 shortens die-length L of the land of a redrawing-cover-printing die, prepares the part of a minor diameter in the part following this land rather than a land further, and when the flange formation section 43 carries out return deformation, it is formed.

[0093] The seamless can by this invention can do \*\*\*\*\* including presswork etc. given to at least one step of heat treatment. It is the main purposes to remove the residual strain of the film which there are the various purposes in this heat treatment, and is produced by processing, to vaporize the lubricant used at the time of processing from a front face, to carry out desiccation hardening of the printing ink printed on the front face, etc. Well-known heating apparatus, such as an infrared-heating machine, a hot blast circulating reactor, and an induction heating apparatus, can be used for this heat treatment in itself. Moreover, this heat treatment may be performed in one step, and it can also carry out two steps or multistage [ beyond it ]. 180 thru/or the range of 240 degrees C are suitable for the temperature of heat treatment. Generally the time amount of heat treatment is the order for 1 second thru/or 5 minutes. You may quench the container after heat treatment, and it may be cooled radiationally. That is, since quenching actuation is easy in the case of a film or a laminate, but the heat capacity by the metal is moreover also large at the shape of three dimensions in the case of a container, quenching actuation in industrial semantics is troublesome, but in this invention, even when he has no quenching actuation, crystal growth is controlled and the outstanding combination property is acquired. Of course, it is arbitrary to adopt quenching means, such as cold blast spraying and cooling water spraying, depending on a request.

[0094] In the thing using the thing and cast film which are twisted by the extrusion coat method among the layered products by this invention, although un-orientation [ layer / copolymerized polyester ] essentially, many advantages are done so in respect of the barrier nature to the mechanical strength and corrosion component of a copolymerized polyester layer of the side-attachment-wall section to which uniaxial orientation of the polyester layer of the side-attachment-wall section was carried out to can shaft orientations, and thinning was carried out by this molecular orientation in the case of the spinning mentioned above or redrawing processing. Of course, although the polyester layer of the can bottom section of a seamless can remains in the state of parenchyma top sheep orientation, it cannot be overemphasized that the polyester layer of the can bottom section is also maintained by the condition excellent in dent-proof nature for the reason mentioned above. The polyester layer in the side-attachment-wall section of this type of seamless can is the following type (7) and  $\Delta n = n_1$  which were measured by the birefringence method. -  $n_2 \dots$  (7)

$n_1$  is the rate of a birefringence of the direction of the maximum orientation of a film, and it is suitable for  $n_2$  that the amount of preferred orientation ( $\Delta n$ ) which is the rate of a birefringence of the thickness direction of a film and which is boiled and depended is in the range of 0.02 thru/or 0.3.

[0095] By request, the obtained can is given to one step or multistage neck-in processing, performs flange processing, and uses it as the can for winding up. Moreover, in advance of neck-in processing, bead processing and periphery-like polyhedron wall processing indicated by JP, 7-5128, B can be performed. When periphery-like polyhedron wall processing is performed to the can of this invention, there is an advantage that a side attachment wall serves as structure excellent in the pressure resistance which cannot deform easily due to external pressure, and grasping according to the hand of a can becomes still easier, and the design nature of a can will become peculiar.

[0096] In drawing 12 R> 2 which shows an example of the periphery-like multiple body wall can of this invention, (A) is [ a partial side-face sectional view and (C) of the side elevation of this

container and (B)) ] horizontal sectional views. This container 60 consists of the side-attachment-wall section 66 of up opening formed by the drawing ironing of a lamination mentioned above and the lock out pars basilaris ossis occipitalis 67, and the lid 68 prepared in upper limit by eye winding up. The polyhedron wall is formed in this drum section 60 in the shape of a periphery. This polyhedron wall It has the intersection crotched portion 63 at which the boundary ridgeline 62 where configuration unit sides touch the configuration unit side 61, and boundary ridgelines cross. As for this boundary ridgeline 62 and the intersection crotched portion 63, the part 65 between the intersection crotched portions where a convex and the configuration unit side 61 counter a container outside relatively compared with a configuration unit side is the container inside with concave relatively. Moreover, with this polyhedron wall, the \*\*\*\*\* container shaft-orientations array of the configuration unit side 61 is considered as the array which made phase contrast.

[0097] In this example, the configuration unit side 1 consists of the quadrilateral (rhombus) (refer to drawing 13 ) abcd, and a \*\*\*\*\* container shaft-orientations array makes one half of phase contrast exactly to the hoop direction of the configuration unit side 1, and it is arranged in it.

[0098] Drawing 13 is the explanatory view of a configuration unit side, (A) is the top view of a configuration unit side, and (B), (C), and (D) are drawings showing the vertical section of the center section of the configuration unit side with relation with the radius of curvature R of a hollow. (A) of drawing 13 takes out and shows an example of the quadrilateral unit side 61 of the polyhedron wall surface used for the container drum section of drawing 1212 , and Rhombus abcd serves as the configuration unit side 61. Each sides ab, bc, cd, and da in a rhombus are the sides equivalent to the boundary ridgeline 62 formed in a container side face, and the top-most vertices a, b, c, and d which serve as a convex outward correspond to the intersection crotched portion 63. When a side attachment wall is a cylinder, the upper part top-most vertices a and the lower part top-most vertices c are located on the periphery side of the diameter of the same, and the left top-most vertices b and the method top-most vertices d of the right are located on the periphery side of the diameter of the same. The container drum section inradius corresponding to these top-most vertices is a maximum radius r as all top-most vertices are located on the periphery side of the diameter of the same and are shown in (C) of drawing 12 , when the array is making one half of phase contrast. On the other hand, although each ridgelines ab, bc, cd, and da are most projected to the method of the outside of a path at the end, the distance from a container medial axis, i.e., a path, decreases as it goes in the middle. If the path s of the middle point of the diagonal line bd of a hoop direction is taken, this path s will be smaller than r, and, in the case of (C) of drawing 12 , will give the minimum inradius. When the unit side of container tossing is projected on shaft orientations, although top-most vertices ac lap, without the diagonal line ac of shaft orientations lapping in the diagonal line bd of a hoop direction, it is located in the direction of the outside of a path, and the quadrilateral abcd serves as a field which curved smoothly from the diagonal line bd.

[0099] In (A) of drawing 13 , if the rhombus dimension as a configuration unit side sets the die length of the hoop direction diagonal line bd to w and the height of the shaft-orientations diagonal line ac is set to L, w and L will become the hoop direction maximum width of a configuration unit side, and the length between couplings of shaft orientations, respectively. As compared with the die length ac (height L) of the shaft-orientations diagonal line, the die length in ac cross section on an actual configuration unit side is long, and this ac cross section serves as a curve which became depressed smoothly in the container inside. The die length of ac cross section of a configuration unit side becomes short as the radius of curvature of  $R=5t$  ((B) of drawing 13 ) of a hollow,  $R=0.3r$  ((C) of drawing 13 ), and  $R=r$  ((D) of drawing 13 ) become large. In each configuration unit side, the die length (w) of the hoop direction diagonal line bd may differ from the die length in bd cross section on an actual configuration unit side. For example, although the hoop direction diagonal line bd and bd cross section on an actual configuration unit side are in agreement and those die length is equal in (C) of drawing 12 , the middle point of the side in this cross section may be located in the direction of the outside of a path rather than the location of the hoop direction diagonal line bd, or may be located in path inboard. In the example shown in drawing 12 and drawing 13 , ac cross section is curving smoothly, and although bd

cross section is a parenchyma top straight, in drawing 12 which shows other examples, it is curving so that ac cross-section and bd cross section may also become depressed smoothly in both inner directions.

[0100] The lamination of this invention can be adapted also for manufacture of a cemented can with a superposition joint. Manufacture of a cemented can can be performed by the well-known approach in itself. For example, after welding tape-like adhesives organic [ thermoplastic ] to the both-ends edge of the lamination plate of the rectangle used as the material of a boiler barrel beforehand, while heating the edge by which welding of bending and the organic adhesives was carried out to the cylindrical shape in the lamination plate, it piles up so that the adhesives may paste up mutually, and subsequently sticking-by-pressure cooling of the superposition part is carried out, and adhesion is completed.

[0101] Under the present circumstances, in order to prevent that the metal of the amputation stump side of a lamination used as the inside of a boiler barrel joint is exposed, it is good to leave a part of that cross direction as a part by return, to paste up tape-like adhesives, to bend this clinch part about 180 degrees so that the amputation stump side of the edge may be surrounded, and to be made to carry out covering protection of the amputation stump side.

[0102] As thermoplastic organic adhesives, copoly amide system adhesives, copoly ester system adhesives, etc. are used, and these are used in the form of a tape.

[0103] The lamination of this invention can be adapted also for manufacture of a welded can further. The electric resistance welding by well-known lap junction or comparison junction can be used for manufacture of a welded can in itself. For example, it considers as the condition that make the both-ends edge of the lamination plate of the rectangle used as the material of a boiler barrel into the condition of not being beforehand given to polyester film, or the polyester film layer was removed by polish, and the joint according the edge by which bending and a metal exposed the lamination plate to the cylindrical shape to welding is formed superposition and by subsequently sticking by pressure and energizing a superposition part.

[0104] At the joint by this welding, since the metal is exposed, a metal exposure and the resin enveloping layer to stick are prepared. As a resin enveloping layer, copoly ester resin, copoly amide resin, etc. are suitable.

[0105] Furthermore, the layered product of this invention can be used also for manufacture of the so-called easy opening lid of stay-on-tab form, a full opening type easy opening lid, etc. and a can top.

[0106]

[Example] The following example explains this invention.

[0107] \*\* The laminate was produced using the resin of the presentation shown in the creation table 1 of a layered product by the above-mentioned laminate production approach which suited the approach shown in the table. Under the present circumstances, it extruded on the optimum-temperature conditions of each resin, a coat and cast film film production were performed, 30, 50, 70, 120, 150 m/min, and line speed were changed, it asked for the maximum velocity in which the stable operation without a draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin is possible, and the Rhine fitness in a high speed was evaluated.

[0108] \*\* It measured using the melt viscosity ratio R and the melt viscosity Oriental energy machine factory KYAPI log rough 1B mold. The capillary used the thing with a diameter [ of 1mm ], and a die length of 10mm without the fluid inlet angle. The melt viscosity ratio took the ratio of piston-speed 1 mm/min (shear rate 12.16sec<sup>-1</sup>) and 100 mm/min (shear rate 1216sec<sup>-1</sup>). Melt viscosity was measured by shear rate 1216sec<sup>-1</sup>.

[0109] \*\* Resin intrinsic viscosity (IV)

A part for 200mg of resin was dissolved in the phenol / 1,1,2,2-tetrachloroethane mixed solution (weight ratio 1:1) at 110 degrees C, and specific viscosity was measured at 30 degrees C using the Ubbelohde viscometer. It asked for intrinsic viscosity by the following type.

$[\eta] = \{(-1 + (1 + 4 K' \eta_{sp})^{1/2}) / 2 K' C\}$  (dl/g)

K': Huggins's constant (= 0.33)

C : concentration (g/100ml)

$\eta_{sp}$  : Specific viscosity [the fall time amount of = (fall time amount of the fall time amount-

solvent of a solution)/solvent]

[0110] \*\* After putting sideways the can filled up with denting test cola, in 5 degrees C, on the can axis which becomes right-angled to a metal rolling direction, the 1kg dead weight which has the spherical surface of 65.5mm of diameters was dropped to the can bottom side terminal point of the neck processing section of a can so that the spherical surface might hit a can from height of 60mm, and an impact was given to it. Then, the storage trial was performed at the temperature of 37 degrees C, and the condition of the can inside of one year after was observed.

[0111] \*\* 135 degrees C and retorting for 30 minutes were performed after being filled up with distilled water at 95 degrees C of retorting trials, it returned to the room temperature, distilled water was sampled, and the turbidmetry was presented. Moreover, the corroded condition of a can inside was observed. Using the short form high sensitivity turbidity made from the Yasui device, and chromoscope, the turbidmetry took 100ml of specimens to the color comparison tube for turbidity, put them into the cel for specimens, put the color comparison tube for turbidity which, on the other hand, took 100ml of dilution standards of turbidity as a criterion for a comparison into the reference cell, saw through the pars basilaris ossis occipitalis from the upper part, compared the brightness of both pars basilaris ossis occipitalis, and measured turbidity.

[0112] The layered product was produced on the extrusion coat using the resin of the presentation shown in example 1 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted, but this resin was what has the extrusion coat nature in a high speed. Wax system lubricant was applied to the layered product obtained here, the disk with a diameter of 166mm was pierced, and the \*\*\*\*\* cup was obtained. Subsequently, redrawing and ironing were performed for this \*\*\*\*\* cup, and the deep-drawing-cover-printing cup was obtained. Many properties of this deep-drawing cup were as follows.

diameter of cup: — 66mm cup height: — trimming processing of the opening edge section after performing doming shaping according to a conventional method, heat-treating this deep-drawing cover-printing cup at 220 degrees C and cooling a cup radiationally 77% of thickness of the flange to 65% blank thickness of thickness of the can wall section to 128mm blank thickness, and curved surface printing — and be burned — \*\*\*\* Neck processing and flange processing were performed and the seamless can for 350g was obtained. It was satisfactory on shaping. Subsequently, the denting test by cola restoration and the retorting trial by the distilled water restoration were presented. As shown in Table 2, generating of the dent section corrosion in a denting test and the corrosion by retort trial was not accepted, but was good. Moreover, the turbidity behind a retort was also a low value and was good. From these results, it was estimated that the seamless can obtained here was excellent in drink preservation.

[0113] The cast film was produced using the resin of the presentation shown in example 2 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted, but this resin was what has the film production nature in a high speed. Heat adhesion of this cast film was carried out at the metal base, and the layered product was obtained. This layered product was fabricated like the example 1. As shown in Table 2, it was satisfactory on shaping. Moreover, in every evaluation, it was estimated that the seamless can which has obtained the good result and was obtained here was excellent in drink preservation.

[0114] The layered product was produced on the extrusion coat using the resin of the presentation shown in example 3 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted, but this resin was what has the extrusion coat nature in a high speed. The layered product obtained here was fabricated like the example 1. As shown in Table 2, it was satisfactory on shaping. Moreover, in every evaluation, it was estimated that the seamless can which has obtained the good result and was obtained here was excellent in drink preservation.

[0115] The layered product was produced on the extrusion coat using the resin of the presentation shown in example 4 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted,

but this resin was what has the extrusion coat nature in a high speed. The layered product obtained here was fabricated like the example 1. As shown in Table 2, it was satisfactory on shaping. Moreover, in every evaluation, it was estimated that the seamless can which has obtained the good result and was obtained here was excellent in drink preservation.

[0116] The layered product was produced on the extrusion coat using the resin of the presentation shown in example 5 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted, but this resin was what has the extrusion coat nature in a high speed. The layered product obtained here was fabricated like the example 1. As shown in Table 2, it was satisfactory on shaping. Moreover, in every evaluation, it was estimated that the seamless can which has obtained the good result and was obtained here was excellent in drink preservation.

[0117] When a layered product was produced on an extrusion coat using the resin of the presentation shown in example of comparison 1 table 1, it was not what a draw resonance phenomenon is accepted also in 70 m/min, and can operate stably at high speed. Moreover, when fabricated like the example 1, the crack of a film was accepted in the can upper part. When the denting test was presented with this can like the example 1, intense corrosion was accepted in the dent section. Furthermore, when the retort trial was presented, also in the neck section, generating of corrosion was intense. Since brown muddiness of the contents by this corrosion was accepted, measurement of turbidity was not performed. It was estimated that the can obtained here was more unsuitable than these results to drink preservation.

[0118] The layered product was produced on the extrusion coat using the resin of the presentation shown in example of comparison 2 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted, but this resin was what has the extrusion coat nature in a high speed. Shaping and evaluation were performed for the layered product obtained here like the example 1. It is satisfactory on shaping and corrosion was not accepted, either. However, the measured value of turbidity became big as compared with examples 1-5. On drink preservation, although the can obtained from these results here did not have a big problem, it was what is inferior in respect of turbidity as compared with examples 1-5.

[0119] The layered product was produced on the extrusion coat using the resin of the presentation shown in example of comparison 3 table 1. Under the present circumstances, in 150 m/min, the draw resonance phenomenon and the dropping phenomenon of melting resin were not accepted, but this resin was what has the extrusion coat nature in a high speed. Shaping and evaluation were performed for the layered product obtained here like the example 1. It is satisfactory on shaping and the corrosion in a denting test was not accepted. However, by retorting, on the whole, the film was milked and corrosion generated it. Measurement of turbidity was not performed for this corrosion. It was estimated that the can obtained here was more unsuitable than these results to drink preservation.

[0120] When a layered product was produced on an extrusion coat using the resin of the presentation shown in example of comparison 4 table 1, it was not what a draw resonance phenomenon is accepted also in 70 m/min, and can operate stably at high speed. Shaping and evaluation were performed for the layered product obtained here like the example 1. On shaping, although it was satisfactory, corrosion was accepted by the denting test. It was estimated that the can obtained here was more unsuitable than these results to drink preservation.

[0121]

[Table 1]

表 1

## 積層体作製

	膜構成	酸成分		グリコール成分	
		構成	比率mol%	構成	比率mol%
実施例1	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG/CHDM/PEOH	94.81/4.99/0.2
実施例2	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	TA	100	EG/CHDM/PEOH	94.81/4.99/0.2
実施例3	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	TA	100	EG/CHDM/PEOH	87.82/11.98/0.2
実施例4	単層(25 $\mu$ m)	TA/TMA	98/2	EG/CHDM	97/3
実施例5	単層(25 $\mu$ m)	TA/IA	97/3	EG/CHDM/PEOH	95.81/2.99/0.2
比較例1	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG	100
比較例2	単層(25 $\mu$ m)	TA/IA	90/10	EG/PEOH	99.8/0.2
比較例3	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG/CHDM/PEOH	69.93/29.97/0.2
比較例4	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG/CHDM	95/5

表中の記号 TA:テレフタル酸 TMA:トリメリット酸 IA:イソフタル酸  
EG:エチレングリコール CHDM:シクロヘキサンジメタノール PEOH:ペンタエリスリトール

[0122]

[Table 2]

表 1 (つづき)

## 積層体作製

	膜構成	ラミ方法	接着層			最大速度 (m/min)
			樹脂IV (cc/g)	溶融 粘度比R	溶融粘度 (poise)	
実施例1	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.90	5.7	3000	150
実施例2	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	キャストフィルムラミ	0.90	5.7	3000	150
実施例3	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	押出しコート	0.88	5.8	3500	150
実施例4	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.70	3.0	2000	150
実施例5	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.89	5.5	2800	150
比較例1	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.85	1	1600	50
比較例2	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.72	3.5	2000	150
比較例3	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.82	4.8	2900	150
比較例4	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.75	1.5	1800	50

[0123]

[Table 3]

表 2

## 缶評価結果

	成形性	デント試験	レトルト処理試験	
			状態	濁度
実施例1	良好	なし	なし	0.7
実施例2	良好	なし	なし	0.9
実施例3	良好	なし	なし	0.9
実施例4	良好	なし	なし	0.8
実施例5	良好	なし	なし	1.0
比較例1	缶上部亀裂	腐食大	缶上部腐食大	—
比較例2	良好	なし	なし	4.1
比較例3	良好	なし	白化、腐食	—
比較例4	良好	腐食	なし	1.2

[0124]

[Effect of the Invention] According to this invention, bases, such as a metal, are hit preparing the extrusion coat layer or heat adhesive film layer of polyester. More than 0.5 mol % of the dicarboxylic acid component which makes an aromatic series dicarboxylic acid component a subject, and all glycol components Suitably by containing less than [ 20 mol % ] and the glycol component 1 thru/or whose 15-mol % are 1 and 4-cyclohexane dimethanol components, and

using the polyester which moreover has a specific melt viscosity property It became possible to, manufacture the lamination plate which was excellent in the perfection and adhesion of the homogeneity of covering, and covering, and was excellent in the moldability cheaply and at best [ the yield ] moreover at high speed. Moreover, with the seamless can of this invention, in high temperature processing and a mothball, shift into the contents of the low molecular weight constituent which exists inevitably in polyester was suppressed as much as possible, and it became possible to control muddiness. Of course, it is useful also as a packing material with this complex film general useful [ the laminate material of this invention ] also to manufacture of manufacture of a drawing cup usual from having the property which was excellent in the above, a can top, a crown, a cap, etc.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which set the axis of abscissa as an axis of ordinate and eta 1216 for the melt viscosity ratio (R), and plotted relation with draw resonance about various polyester.

[Drawing 2] It is the sectional view showing an example of the cross-section structure of a lamination of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view showing other examples of the cross-section structure of a lamination of this invention.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the example of further others of the cross-section structure of a lamination of this invention.

[Drawing 5] It is the plot plan of the equipment for explaining manufacture of the lamination by the extrusion coat.

[Drawing 6] It is the plot plan of the equipment for explaining manufacture of the lamination by heat adhesion of a film.

[Drawing 7] It is the side-face sectional view showing the structure of the seamless can of this invention.

[Drawing 8] It is drawing for explaining drawing-cover-printing shaping of a lamination of this invention.

[Drawing 9] It is the sectional view showing an example of the flange of the seamless can of this invention.

[Drawing 10] It is the sectional view showing other examples of the flange of the seamless can of this invention.

[Drawing 11] It is the sectional view showing another example of the flange of the seamless can of this invention.

[Drawing 12] An example of a container which established the polyhedron wall which makes a quadrilateral a configuration unit side is shown, and (A) is [ drawing of longitudinal section and (C of a top view and (B)) ] horizontal sectional views.

[Drawing 13] An example of the configuration unit side of the polyhedron wall formed in the side face of the container of drawing 12 is shown, and (A) is the vertical cross section of the configuration unit side which a top view, (B), (C), and (D) change the radius of curvature of the hollow part, and is shown.

### [Description of Notations]

- 1 Layered Product
- 2 Base
- 3 Polyester Layer
- 4 Polyester Layer
- 5 Polyester Layer for Adhesion
- 6 Polyester Layer for Adhesion
- 7 Seamless Container
- 8 Pars Basilaris Ossis Occipitalis
- 9 Side-Attachment-Wall Section
- 10 Neck Section

- 11 Flange
- 12 Three Piece Containers
- 13 Side-Attachment-Wall Section
- 14 Seam Section
- 15 Neck Section
- 16 Flange
- 17 Metal Plate
- 18 Heating Roller
- 19 Chilled Roll
- 20 Nip Roll
- 21 Die Head
- 22 Melting Resin Film
- 23 Layered Product

---

[Translation done.]

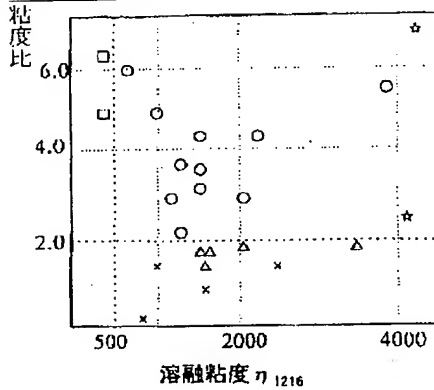
## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

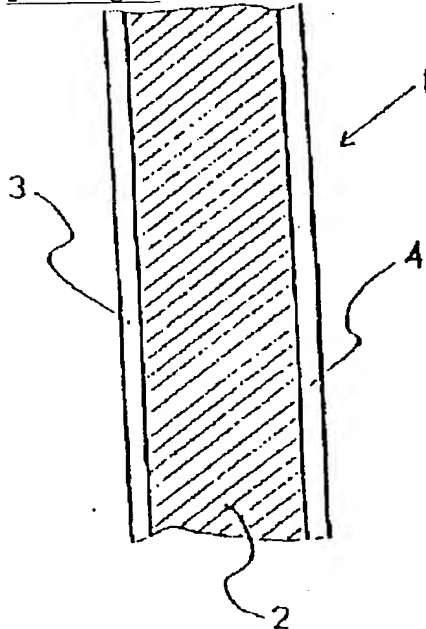
[Drawing 1]



スネート速度 100a/min 時の状態

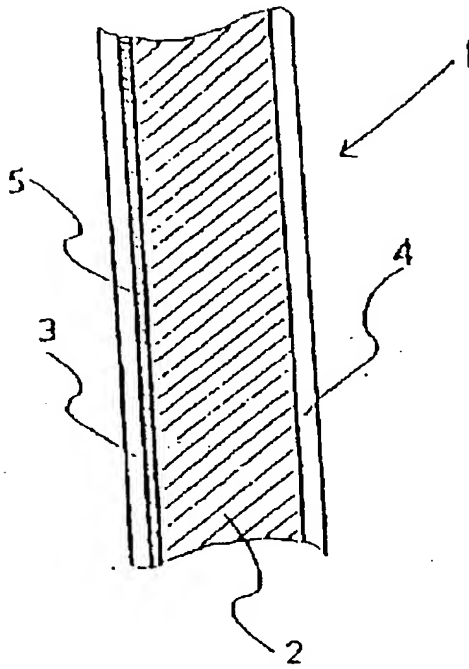
- …変更して押出し可能
- △…目ふれ
- ×…蛇行
- …溶融粘度の低下
- ☆…モーター負荷過大

[Drawing 2]

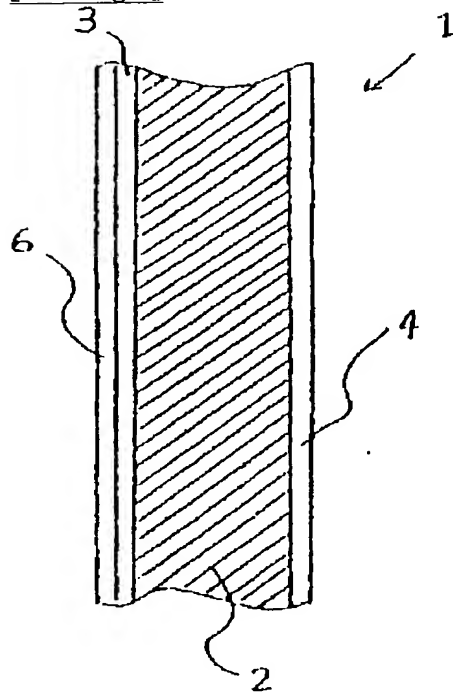


[Drawing 3]

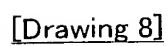
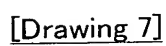
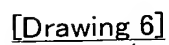


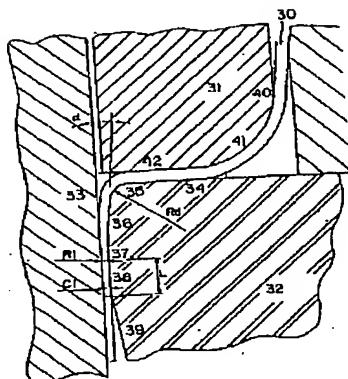


[Drawing 4]

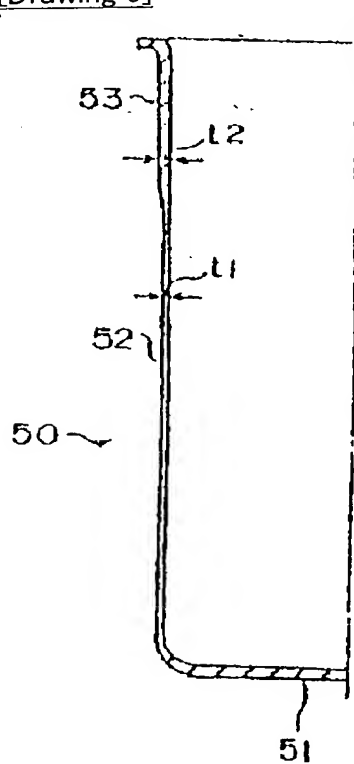


[Drawing 5]

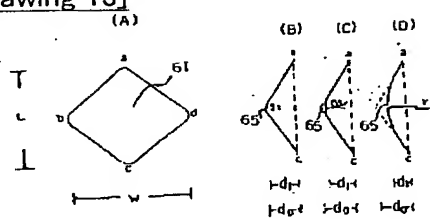




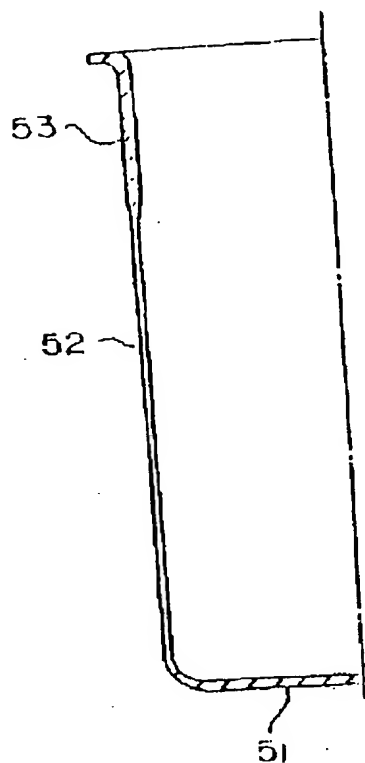
[Drawing 9]



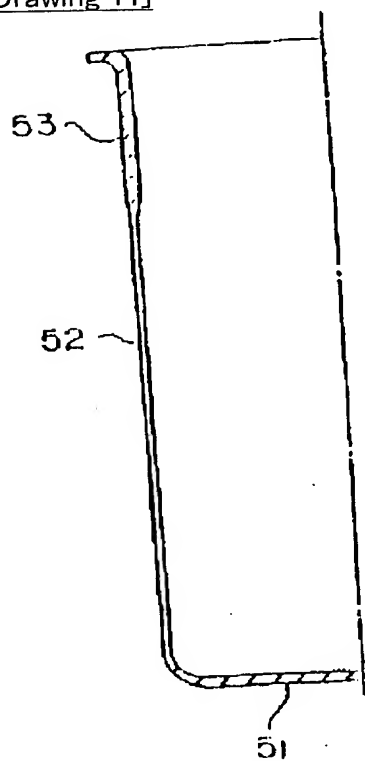
[Drawing 13]



[Drawing 10]

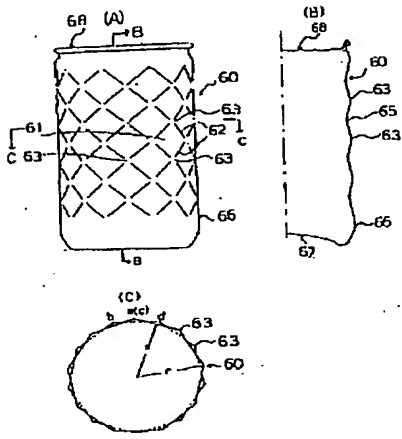


[Drawing 11]



[Drawing 12]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-71388

(P2000-71388A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A 3 E 0 3 3
B 2 1 D 22/20		B 2 1 D 22/20	G 4 F 1 0 0
22/28		22/28	B
B 6 5 D 1/16		B 6 5 D 1/16	
1/28		1/28	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-247616

(22) 出願日 平成10年9月1日(1998.9.1)

(71) 出願人 598119290

堤 陽太郎

神奈川県横浜市栄区笠間町285

(72) 発明者 佐藤 一弘

神奈川県横浜市神奈川区松見町4-1101-7  
コートハウス菊名318

(72) 発明者 中牧 憲一郎

神奈川県横浜市旭区さちが丘25

(72) 発明者 諸藤 明彦

神奈川県横浜市旭区今宿東町1638-1 鶴  
ヶ峰ガーデン427

(74) 代理人 100067183

弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製缶用積層体及びシームレス缶

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 金属等の基体にポリエステル押出コート層を設けた積層体において、被覆の均一性、被覆の完全さ、密着性、耐熱性及び成形性に優れ、更に、安価に且つ歩留まりよく、しかも高速で製造可能な積層体の提供。

【解決手段】 金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる製缶用積層体において、熱可塑性ポリエステル層が、芳香族ジカルボン酸成分を主体とするジカルボン酸成分と全グリコール成分の0.5モル%以上、20モル%未満が1,4-シクロヘキサンジメタノール成分であるグリコール成分を含有し、溶融押出時の温度において、下記式(1)

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216} \quad \cdots (1)$$

( $\eta_{12.2}$ 、 $\eta_{1216}$  はそれぞれポリエステルの押出し温度におけるせん断速度  $12.2 \text{ sec}^{-1}$ 、 $1216 \text{ sec}^{-1}$  の溶融粘度) で定義される溶融粘度比 (R) が2.0以上、且つ  $\eta_{1216}$  が500ポイズ以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる製缶用積層体において、前記熱可塑性ポリエステル層が、芳香族ジカルボン酸成分を主体とするジカルボン酸成分と全グリコール成分の0.5モル%以上、20モル%未満が1,4-シクロヘキサンジメタノール成分であるグリコール成分を含有し、溶融押出時の温度において、下記式(1)

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{121.6} \quad \dots (1)$$

式中、 $\eta_{12.2}$  はポリエステルの押出し温度におけるせん断速度  $12.2 \text{ sec}^{-1}$  での溶融粘度であり、 $\eta_{121.6}$  はポリエステルの押出温度におけるせん断速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$  での溶融粘度である、で定義される溶融粘度比 (R) が2.0以上の範囲にあり且つ  $\eta_{121.6}$  が500ポイズ以上の範囲にある共重合ポリエステルの層を備えていることを特徴とする製缶用積層体。

【請求項2】 前記ポリエステル層が押出コート或いはキャストフィルムの熱接着で形成されていることを特徴とする請求項1記載の製缶用積層体。

【請求項3】 請求項1乃至2の何れかに記載の積層体を絞り成形或いは絞り・しごき成形で形成されることを特徴とするシームレス缶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は製缶用積層体及びこの積層体を用いて製造されたシームレス缶に関するもので、より詳細には、高温殺菌されているコーヒー飲料、お茶類充填に使用でき、高温での貯蔵安定性が顕著に改善され、且つ、優れた加工性、耐衝撃性(耐デント性)、耐食性を有し、内容物の保存性に優れた積層体及びこの積層体から成形されたシームレス容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、側面無縫目缶(サイド・シームレス缶)としては、アルミニウム板、ブリキ板或いはティン・フリー・スチール板等の金属素材を、絞りダイスとポンチとの間で少なくとも1段の絞り加工に付して、側面縫目のない胴部と該胴部に、縫目なしに一体に接続された底部とから成るカップに形成し、次いで所望により前記胴部に、しごきポンチとダイスとの間でしごき加工を加えて、容器胴部を薄肉化したものが知られている。また、しごき加工の代わりに、再絞りダイスの曲率コーナ部で曲げ伸ばして側壁部を薄肉化することも既に知られている(特公昭56-501442号公報)。

【0003】 また、側面無縫目缶の有機被覆法としては、一般に広く使用されている成形後の缶に有機塗料を施す方法の他に、成形前の金属素材に予め樹脂フィルムをラミネートする方法が知られており、特公昭59-34580号公報には、金属素材にテレフタル酸とテトラメチレングリコールとから誘導されたポリエステルフィルムをラミネートしたものをを用いることが記載されてい

る。また、曲げ伸ばしによる再絞り缶の製造に際して、ビニルオルガノゾル、エポキシ、フェノリクス、ポリエステル、アクリル等の被覆金属板を用いることも知られている。

【0004】 ポリエステル被覆金属板の製造についても、多くの提案があり、例えば、特公昭59-34580号公報には、金属素材にテレフタル酸とテトラメチレングリコールとから誘導されたポリエステルフィルムをラミネートしたものを製缶に用いることが記載されている。また、特開平5-4229号公報には、表面に二軸配向が残存しているポリエチレンテレフタレートより成る塗膜が記載され、更に特開平6-172556号公報には、極限粘度  $[\eta]$  が0.75以上のポリエステルフィルムを金属ラミネートに用いることが提案されている。

【0005】 更に、特開平3-101930号公報には、金属板と、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルフィルム層と、必要により金属板とポリエステルフィルムとの間に介在する接着プライマー層との積層体から成り、該ポリエステルフィルム層は、式  $R_x = 1A / 1B$

式中、1A はポリエステルフィルム表面に平行な、面間隔約0.34nm (Cu K $\alpha$  X線回折角が24°から28°) の回折面によるX線回折強度、1B はポリエステルフィルム表面に平行な、面間隔約0.39nm (Cu K $\alpha$  X線回折角が21.5°から24°) の回折面によるX線回折強度、で定義されるX線回折強度が0.1乃至1.5の範囲内にあり且つ結晶の面内配向の異方性指数が3.0以下であるフィルム層から成ることを特徴とする絞り缶用被覆金属板が記載されており、また、上記被覆金属板を絞り再絞り成形し、且つ再絞り成形に際して缶胴側壁部を曲げ伸ばしにより薄肉化して成る薄肉化絞り缶が記載されている。

【0006】 更にまた、特開平7-195619号公報には、金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂被覆とからなり、この樹脂被覆は、[A] ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分を10.0モル%とすると、ジカルボン酸成分は、テレフタル酸99~85モル%とイソフタル酸1~15モル%とから成る結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、[B] ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分はテレフタル酸からなり、ジヒドロキシ成分は、エチレングリコール99~70モル%、シクロヘキサンジメタノール1~30モル%及びジエチレングリコール0~5モル%からなる非晶性飽和ポリエステル樹脂層との2層からなると共に、[B] 非晶性飽和ポリエステル樹脂層が上記金属板に接するように積層されていることを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆金属板が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】熱可塑性ポリエステルを被覆した積層体から形成されたシームレス缶は、成形前の金属素材に樹脂フィルムを施せばよく、通常の塗装処理のように、塗膜の焼き付け炉や塗料排ガスの処理施設が不要で、大気汚染がなく、また成形後の缶体に塗装処理を行わなくてもよいという利点を与えるものであるが、ポリエステルフィルムとして、二軸延伸されたフィルムを使用する必要があるが、このためフィルムのコストが高くなるという欠点がある。

【0008】即ち、一般の金属-樹脂積層体においては、金属基体上に樹脂を押し出しコートすることが広く行われているが、ポリエステルの場合にもこの押し出しコート法が適用できれば、製膜及び延伸に伴う作業やそのためのコストを低減できることが期待できる。

【0009】しかしながら、金属-ポリエステル積層体、特にシームレス容器形成用の積層体においては、製造工程上種々の熱処理を受けるが、この熱処理に際して未延伸、即ち未配向のポリエステルが熱結晶化（白化-ラメラの生成）する傾向があり、被覆が脆くなり、加工性が損なわれるという問題を生じる。積層体のポリエステルを分子配向状態に維持しておけば、熱処理の際のラメラ化が防止されるので、これが、積層用に配向されたポリエステルフィルムを用いる理由である。

【0010】また、熱可塑性樹脂を基体上に押し出しラミネートして積層体を製造する方法としては押出機とＴダイを用いる、いわゆるＴダイ法が知られているが、ポリエステル樹脂をＴダイ法で押出ラミネートしようとする、押出機およびダイ内部での不安定流動や、Ｔダイを出てからの張力不足に起因する、耳ぶれや蛇行現象を生起するいわゆるドローレゾナンス現象を起こし、均一な膜厚が得られにくく、また、耳ぶれした両端部をトリミングする必要があることから、歩留まりが悪いなどの問題点があった。これらの現象は、樹脂の引き取り速度を上げていったときに特に起こりやすく、ポリエステル樹脂の高速ラミネーションを非常に困難にしている。また、ポリエステル樹脂は熱劣化による減粘を起こしやすいため、甚だしい場合にはＴダイからポタ落ちするような場合もある。

【0011】従って、本発明の目的は、金属等の基体にポリエステルの押出コート層を設けた積層体において、上記の問題点を解消し、被覆の均一性、被覆の完全さ、密着性、耐熱性及び成形性に優れた積層体を提供するにあり、更に、安価に且つ歩留まりよく、しかも高速で製造することが可能な積層体を提供するにある。

【0012】更に、熱可塑性ポリエステルを被覆した積層体から形成されたシームレス缶は、耐腐食性については、一応満足できる評価は得られているものの、近年、レトルト殺菌の合理化や効率化のために、高温レトルトが望まれている。高温でのレトルトでは、内面側のポリエステルフィルムからの低分子量成分の溶出量が大きく

なることが分かった。特に、シームレス缶を、缶ウオーマーやホットベンダーで販売されているコーヒー飲料やお茶類の充填の用途に用いた場合には、未だある種の問題を発生することが分かった。

【0013】即ち、高温湿熱条件下では、フィルム中に必然的に含まれている低分子量成分の内容物への移行量が大きくなり、また、低分子量成分の中でも、比較的高分子成分であり、本来水溶液に対する溶解度の極めて小さいものである成分の抽出が顕著になる。内容物に移行する量は、厚生省告示規則、及び米国FDA規則による制限量よりもはるかに少なくとも、高温処理、或いは更に長期間保存される場合、内容物中に移行した比較的高分子量の成分は凝集して、粒子サイズが大きくなって、濁りを生じる場合があり、心理的に好ましいものではない。更に、ポリエステル被覆金属積層体のシームレス缶への成形に際しても、成形性の一層の向上が望まれている。即ち、材料コストの節約のためには、絞り比を向上させると共に、缶胴の薄肉化を高度に行うことが必要であるが、このためには、用いるポリエステル被覆層もこの苛酷な加工に耐えるものでなければならない。

【0014】従って、本発明の他の目的は、金属等の基体にポリエステルの押出コート層を設けるに当たって、被覆の完全さ及び密着性に優れ且つ成形性に優れたラミネート板を、安価に且つ歩留まりよくしかも高速で製造できると共に、高温処理及び長期保存において、ポリエステル中に必然的に存在する低分子量成分の内容物中への移行を極力抑え、濁りを抑制するシームレス缶及びこのシームレス缶を製造するための製缶用積層体を提供するにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる製缶用積層体において、前記熱可塑性ポリエステル層が、芳香族ジカルボン酸成分を主体とするジカルボン酸成分と全グリコール成分の0.5モル%以上、20モル%未満、好適には1乃至15モル%が1,4-シクロヘキサジメタノール成分であるグリコール成分とよりなり、溶融押出時の温度において、下記式(1)

$$R = \eta_{12.2} / \eta_{1216} \quad \cdots (1)$$

式中、 $\eta_{12.2}$  はポリエステルの押出し温度におけるせん断速度  $12.2 \text{ sec}^{-1}$  での溶融粘度であり、 $\eta_{1216}$  はポリエステルの押出し温度におけるせん断速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$  での溶融粘度である、で定義される溶融粘度比(R)が2.0以上の範囲にあり且つ $\eta_{1216}$  が500ポイズ以上の範囲にある共重合ポリエステルの層を備えていることを特徴とする製缶用積層体を提供される。本発明によればまた、上記積層体を絞り成形或いは絞り・しごき成形で形成されることを特徴とするシームレス缶が提供される。

【0016】

【発明の実施形態】【作用】本発明は、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる製缶用積層体に関するが、この熱可塑性ポリエステルとして、芳香族ジカルボン酸成分と全グリコール成分の0.5モル%以上、20モル%未満、好適には1乃至15モル%が1,4-シクロヘキサジメタノール成分であるグリコール成分とよりなる共重合ポリエステルであって、しかも熔融押出時の温度において、前記式(1)で定義される熔融粘度比(R)が2.0以上の範囲にあり且つ $\eta_{1216}$ が500ポイズ以上の範囲にある共重合ポリエステルを用いたことが本発明の特徴である。本発明によれば、上記の特徴により、従来技術の問題点を解消し、被覆の均一性、被覆の完全さ、密着性、耐熱性及び成形性に優れた積層体を、安価に且つ歩留まりよく、しかも高速で製造することが可能となり、更にこの積層体を用いて缶を製造すると、高温処理及び長期保存において、ポリエステル中に必然的に存在する低分子量成分の内容物中への移行を極力抑え、濁りを抑制することが可能となる。

【0017】先ず、本発明で用いる共重合ポリエステルは、多価アルコール成分として上記の限定された量の1,4-シクロヘキサジメタノール成分を含有することが、熔融流動特性の点でも、耐レトルト性の点でも重要である。

【0018】添付図面の図1は、種々のポリエステルについて、前述した熔融粘度比(R)を縦軸、 $\eta_{1216}$ を横軸として、熔融流動特性をプロットしたグラフである。このグラフから、1,4-シクロヘキサジメタノール成分を含有する共重合ポリエステルは、種々のポリエステルの中でも熔融粘度比(R)が高く、しかも $\eta_{1216}$ の値も大きいという特徴を有していることが理解される。

【0019】本発明において、剪断速度 $1216\text{ sec}^{-1}$ での熔融粘度( $\eta_{1216}$ )を問題としているのは、押出機やダイス内部では、高剪断速度でポリエステルの熔融押出が行われており、この高剪断速度の一基準値として上記剪断速度を採用している。また、前記式(1)の熔融粘度比(R)は、高剪断速度 $1216\text{ sec}^{-1}$ での熔融粘度と低剪断速度 $12.2\text{ sec}^{-1}$ での熔融粘度との比であって、剪断速度の範囲として1000倍の範囲をとったものであるが、この比はポリエステル熔融流動体の非ニュートニアン性を示すものである。即ち、ニュートニアン性流体の場合、熔融粘度比(R)は1.0であるが、ニュートニアン流体からのずれが大きくなるに従って、この熔融粘度比(R)は1に比べて大きな値をとるようになる。

【0020】一般に、ドローレゾナンス現象を抑制するためには、安定した流動性を持ち、熔融張力の大きい樹脂を用いることが有効であるが、ポリエステルでは熔融張力の増大は粘度の著しい上昇を伴うことから、通常の

押出し機では押出し自体が不能となる場合が多く、高速押出しは不可能であった。押出し温度を上げて押出し可能にした場合、樹脂の減粘・張力減少などから、前述のドローレゾナンス現象やダイスからの熔融樹脂の滴下を引き起こし、高速ラミネーションを行うことはできない。

【0021】これに対して、本発明においては、前述した熔融粘度特性に関連して、剪断速度の大きい押出し機内部においては、ポリエステル熔融物が低粘度に維持されて低負荷で押出しが可能となると共に、ダイスから解放された後は剪断が掛からず粘度上昇し熔融張力も増大するため、樹脂のタレやドローレゾナンス現象が抑制される。また流路内やダイス内部では、ポリエステル熔融物は非ニュートン流動特性を持つため、不安定流動を生じにくく、この点でもドローレゾナンス現象の発生が抑制されるものである。

【0022】従来、金属-ポリエステル積層体の製造に使用されているポリエステルの熔融粘度比(R)は1あるいはその前後の値をとるものであり、このようなポリエステルを押出コートで基体上にラミネートすると、後述する比較例に示すとおり、耳ぶれを発生する。耳ぶれは高速になるほど激しくなるため、高速押出しを行うことはできない。

【0023】これに対して、本発明によれば、熔融粘度比(R)及び $\eta_{1216}$ を上記範囲に設定することにより、後述する実施例に示すとおり、耳ぶれやボタ落ちの発生を完全に抑制しながら、 $100\text{ m/min}$ 以上の高速でのラミネートが可能となるのであって、これは本発明による予想外の利点である。

【0024】本発明に用いるポリエステルにおいて、剪断速度 $1216\text{ sec}^{-1}$ における熔融粘度( $\eta_{1216}$ )は500ポイズ以上であることが必要であり、これ以下ではダイスからの熔融樹脂の滴下を生じて製膜できない。またその上限は押出し機の性能に依存するが、一般に押出し機の過度の負荷を軽減させ、メルトフラクチャーの発生を防止するためには、上記 $\eta_{1216}$ は4000ポイズ以下であることが望ましい。一方、熔融粘度比(R)は2.0以上であることが必要であり、上限は特にないが、工業的に入手しうるポリエステルの上限は10のものである。

【0025】本発明で規定した量の1,4-シクロヘキサジメタノール成分を含む共重合ポリエステルは、高温処理及び長期保存において、ポリエステル中に必然的に存在する低分子量成分の内容物中への移行を極力抑え、濁りを抑制するという予想外の作用効果を示す。後述する例に示すとおり、1,4-シクロヘキサジメタノール成分を含有しない以外は同様の組成からなるポリエステルは、レトルト試験において濁度4の濁りを発生する(後述する比較例2参照)のに対して、5モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール成分を含有する共重合ポリエステルでは、同様の試験において濁りの発生が濁度0.7

に抑制されるのである（後述する実施例1参照）。

【0026】共重合ポリエステル中の1,4-シクロヘキサジメタノール成分の含有量が本発明の範囲よりも低い場合、低分子量成分の溶出を抑制するという効果が不十分であり、一方本発明で規定した範囲を上回ると、内容物中の香味成分の吸着傾向が増大し、これにより内容物の保存性が低下するので好ましくない。また、1,4-シクロヘキサジメタノール成分の含有量が過大になると、ポリエステルが非晶性となり、レトルト殺菌の工程で白化や腐食を生じるようになる。

【0027】本発明によれば、製膜時或いはラミネート時のフローレゾナンス現象が解消されるため、利用できる膜幅が広く、膜の歩留まりがよく、また製膜時或いはラミネート時の生産性に優れるという利点がある。また、押出時のネックインが小さいため、膜のトリミング幅が小さくて済み、利用できる膜幅が広く、歩留まりがよくなると共に、膜の平面性も優れたものとなる。このため、本発明によると、被覆の均一性及び被覆の完全さに優れた共重合ポリエステル被覆層が形成される。本発明によるラミネート板の共重合ポリエステル被覆層は、金属等の基体との密着性に優れ且つ容器等への成形性にも優れている。

【0028】本発明では、上記の通り、特定の熔融粘度特性の共重合ポリエステルの溶融押出することが重要であるが、それと同時に押出物を急冷することが重要である。即ち、押出後に樹脂を急冷することにより、粗大結晶の生成を抑制し、ラミネート板の容器への成形やフィルムの二軸延伸加工に際して、優れた成形性が保持される。

【0029】〔熱可塑性共重合ポリエステル〕本発明に用いる熱可塑性ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸成分を主体とするジカルボン酸成分と全グリコール成分の0.5モル%以上、20モル%未満、好適には1乃至15モル%が1,4-シクロヘキサジメタノール成分であるグリコール成分とを含有するものである。

【0030】ポリエステルが誘導される酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、 $P-\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の二塩基性芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、シクロヘキサジ酢酸等の脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ヘミメリット酸、1,1,2,2-エタントテトラカルボン酸、1,1,2-エタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタントテトラカルボン酸、ビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸等の多塩基酸等が挙げられる。勿論、これらは、単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0031】ポリエステルが誘導されるアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のジオール類や、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ソルビトール、1,1,4,4-テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン等の多価アルコール等が挙げられる。勿論、これらは、単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0032】本発明に用いる共重合ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸を主体とするジカルボン酸成分から誘導されるものであり、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸は二塩基酸成分の50モル%以上で存在するのが好ましい。また、グリコール成分の0.5モル%以上、20モル%未満、好適には1乃至15モル%が1,4-シクロヘキサジメタノール成分から成るが、それ以外のグリコール成分はエチレングリコール及び／またはブチレングリコール、特に好適にはエチレングリコールから成るのがよい。

【0033】三官能以上の多塩基酸及び／または多価アルコールの多官能成分は、共重合ポリエステル全体当たり0.05乃至3.0モル%、好ましくは0.1乃至3.0モル%含有されていることが好ましく、上記含有量よりも低いと、前述した熔融粘度特性を得ることが困難となる傾向があり、上記含有量よりも多いと溶融押出特性が低下したり、被覆層の機械的性質や耐熱性が低下する傾向がある。多官能成分としては、ペンタエリスリトール等の多価アルコールが特に好適である。

【0034】本発明に用いる共重合ポリエステルは、フィルム形成範囲の分子量を有するべきであり、溶媒として、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.5乃至1.5、特に0.6乃至1.5の範囲にあるのがよい。また、共重合ポリエステルの融点（ $T_m$ ）は、200乃至260℃、またガラス転移点（ $T_g$ ）は、50乃至100℃の範囲にあるのがよい。

【0035】本発明に用いる共重合ポリエステルはまた、溶融押出し時の温度において、0.2乃至2.0グラムの溶融張力を有するものであることが好ましく、溶融張力が上記範囲よりも低い場合には、フローレゾナンス（耳ふれ）が発生する傾向があり、一方溶融張力が上記範囲よりも高い場合には、高速下で膜切れが発生する傾向がある。

【0036】共重合ポリエステルは更に、溶融押出し時の温度において、1.3乃至2.0のダイスウェルを有するものであることが好ましく、溶融張力にも関係するが、ダイスウェルが上記範囲よりも小さい場合には、フローレゾナンス（耳ふれ）が発生する傾向があり、一方

ダイスウェルが上記範囲よりも大きい場合には、高速下で膜切れを発生する傾向がある。

【0037】共重合ポリエステルはまた、下記式(2)  

$$d = M_w / M_n \quad \cdots (2)$$

式中、 $M_w$ は重量平均分子量であり、 $M_n$ は数平均分子量である、で定義される多分散度( $d$ )が2.5以上であるものであることが好ましく、多分散度( $d$ )が上記の範囲内にあれば、安定した押出性が確保される。

【0038】本発明の押出加工によるラミネート板の共重合ポリエステル被覆層の密度と非晶密度の差は、0.05以下、特に0.03以下という特徴がある。ここで上記密度の関係式は、下記式

$$\rho - \rho_a \leq 0.05$$

式中、 $\rho$ はポリエステル被覆層の密度勾配管法で測定される密度であり、 $\rho_a$ は上記ポリエステル被覆層を融点より30℃高い温度で3分間保持し、次いで液体窒素中で急冷して作成した非晶試料の密度である。で表される。

【0039】本発明のラミネート板では、共重合ポリエステル被覆層の密度が、上記の範囲に抑制されているため、その構造は非晶に近く、金属等の基体に対する密着性が向上し、且つ絞りや絞り-しごきに対する加工性が向上しているものと認められる。

【0040】本発明では、上記の共重合ポリエステル100重量部当たり分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を0.01乃至1.5重量部の範囲で含有させることが好ましく、これにより、高温での熱処理を受けた後の耐デント性を著しく向上させることができる。

【0041】即ち、金属-ポリエステル積層体を絞り成形して成るシームレス缶では、共重合ポリエステル被覆層に歪みが残留しており、缶の耐久性や耐熱水性の点では、この歪みを高温での熱処理により除去することが望ましい。本発明で用いる特定の共重合ポリエステルは、それ自体耐デント性に優れたものではあるが、例えば240℃で3分間の熱処理を受けると、デント試験後の電流値(金属露出の尺度)が十数mAという大きな値に達するのであり、この原因は、共重合ポリエステルが著しい熱減成を受けるためである。

【0042】樹脂の熱減成防止のために、酸化防止剤を配合することは一般的であるが、例えば酸化防止剤として最も一般的な2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)を配合したのでは、熱処理時における熱減成防止も達成されず、デント試験後の電流値も依然として高いレベルである。これはBHTの分子量が小さく、比較的高温となるポリエステルの溶融押出し条件では、その多くが揮発してしまい、熱処理時には十分な酸化防止効果が得られないことに起因する。

【0043】これに対して、分子量400以上の非イオウ系酸化防止剤を選択し、これを前記共重合ポリエステルに配合すると、熱処理時における減成が完全に防止さ

れると共に、デント試験後における電流値を未添加の場合の値よりも4桁低い値に抑制できるのであって、これは本発明における予想外の効果である。尚、使用する酸化防止剤を非イオウ系と限定しているのは、イオウ系の酸化防止剤では、添加したポリエステル組成物に着色や異臭が生じるためである。

【0044】本発明では、上記酸化防止剤を0.01乃至1.5重量部の限定された量で用いることも重要であり、上記範囲を下回ると所定の効果が得られなく、一方上記範囲を上回ると、ポリエステルのゲル化を生じてシームレス缶への成形が困難となる傾向がある。

【0045】本発明に用いる酸化防止剤は、分子量400以上の酸化防止剤であり、これに限定されるものではないが、高分子フェノール系酸化防止剤、例えば、テトラキス[メチレン-3(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(分子量1177.7)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン(分子量544.8)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(分子量775.2)、ビス[3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル(分子量794.4)、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*s*-トリアジン2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン(分子量783.0)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](分子量586.8)、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(分子量638.9)等を用いることができる。中でも特に、テトラキス[メチレン-3(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが好適である。

【0046】分子量400以上の酸化防止剤の他の例として、トコフェロール系酸化防止剤、例えば $\alpha$ -型、 $\beta$ -型、 $\gamma$ -型、 $\delta$ -型等のトコフェロールを挙げることができる。 $\alpha$ -トコフェロールが特に好適である。

【0047】これらの酸化防止剤は、前記ポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の量で用いる。

【0048】勿論、このポリエステル組成物には、それ自体公知の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン(チタン白)等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方に従って配合することができる。

【0049】本発明において、用いる共重合ポリエステルには、所望により種々の樹脂改質剤を配合することができる。このような樹脂改質剤としては、オレフィン系



樹脂、例えば低、中-或いは高-密度のポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、（メタ）アクリル酸グリシジルエステルグラフト変性ポリプロピレン、（メタ）アクリル酸グリシジルエステルグラフト変性ポリエチレン等が挙げられる。これらの樹脂改質剤は、共重合ポリエステル100重量部当たり50重量部以下で用いるのがよい。

【0050】〔金属等の基体〕本発明では、ポリエステル層をラミネートすべき基体としては、金属板や金属箔、紙、他のプラスチックフィルム乃至シート等が挙げられる。これらの内でも金属板が好ましく、金属板としては各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。

【0051】表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。好適な表面処理鋼板の一例は、電解クロム酸処理鋼板であり、特に10乃至200mg/m<sup>2</sup>の金属クロム層と1乃至50mg/m<sup>2</sup>（金属クロム換算）のクロム酸化物層とを備えたものであり、このものは塗膜密着性と耐腐食性との組合せに優れている。表面処理鋼板の他の例は、0.5乃至11.2g/m<sup>2</sup>の錫メッキ量を有する硬質ブリキ板である。このブリキ板は、金属クロム換算で、クロム量が1乃至30mg/m<sup>2</sup>となるようなクロム酸処理或いはクロム酸-リン酸処理が行われていることが望ましい。

【0052】更に他の例としては、アルミニウムメッキ、アルミニウム圧接等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。

【0053】軽金属板としては、所謂アルミニウム板の他に、アルミニウム合金板が使用される。耐腐食性と加工性との点で優れたアルミニウム合金板は、Mn：0.2乃至1.5重量%、Mg：0.8乃至5重量%、Zn：0.25乃至0.3重量%、及びCu：0.15乃至0.25重量%、残部がAlの組成を有するものである。これらの軽金属板も、金属クロム換算で、クロム量が20乃至300mg/m<sup>2</sup>となるようなクロム酸処理或いはクロム酸/リン酸処理が行われていることが望ましい。

【0054】金属板の素板厚、即ち缶底部の厚み（t<sub>B</sub>）は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによって

も相違するが、一般に0.100乃至0.500mmの厚みを有するのがよく、この内でも表面処理鋼板の場合には、0.10乃至0.30mmの厚み、また軽金属板の場合には0.15乃至0.40mmの厚みを有するのがよい。

【0055】金属箔としては、表面処理鋼箔や軽金属箔の内、厚みが0.005乃至0.120mmの範囲にあるものが使用される。この金属箔は所謂カップ容器を製造するのに有用である。

10 【0056】〔積層体及びその製造方法〕本発明の積層体の断面構造の一例を示す図2において、この積層体1は金属基体2と少なくとも内面側に位置する共重合ポリエステル層3とから成っている。金属基体2には外面被膜4が形成されているが、この外面被膜4は共重合ポリエステル層3と同様のものであってもよいし、また通常の缶用塗料や樹脂（ポリエステル）フィルム被覆であってもよい。

20 【0057】積層体の断面構造の他の例を示す図3において、共重合ポリエステル層3と金属基体2との間に接着用プライマーの層5を設けている以外は、図2の場合と同様である。

【0058】積層体の断面構造の他の例を示す図4において、共重合ポリエステル層3を下地樹脂層とし、この共重合ポリエステル層3の上にエチレンテレフタレート系或いはエチレンナフタレート系のポリエステルの表面樹脂層6を設けている以外は図2の場合と同様である。

30 【0059】本発明に用いるポリエステル-金属ラミネート板は、前記共重合ポリエステルの溶融状態で金属基体上に押し出しコートして、熱接着させることにより製造することができる。また、別法として、予め製膜された共重合ポリエステルフィルムを金属基体に熱接着させることによって製造することができる。

【0060】本発明において、押し出しコートやフィルムの熱接着に使用する共重合ポリエステル層は、単層であっても、また多層の積層構造のものであってもよい。多層の場合、下地樹脂層が前述した共重合ポリエステルから成り、表面樹脂層が前述したエチレンテレフタレート系或いはエチレンナフタレート系結晶性ポリエステル或いはエチレンテレフタレート単位を主体としエチレンイソフタレート単位を20モル%以下の量で含む共重合ポリエステルから成るのがよい。表面樹脂層は、70℃以上のガラス転移点（T<sub>g</sub>）を有することが好ましい。

【0061】本発明に使用する共重合ポリエステル層の厚みは、全体として、2乃至100μm、特に5乃至50μmの範囲にあるのが金属の保護効果及び加工性の点でよい。

40 【0062】ポリエステル-金属ラミネート板の押し出しコート法による製造方法を説明するための図5において、金属板11を必要により加熱装置12により予備加熱し、一對のラミネートロール13、13間のニップ位置

13aに供給する。一方、共重合共重合ポリエステルは、金属板の両側に配置された押出機のダイヘッド14、14を通して薄膜15、15の形に押し出し、ラミネートロール13と金属板11との間に供給され、ラミネートロール13により金属板11に圧着される。ラミネートロール13は、一定の温度に保持されており、金属板11に共重合ポリエステルから成る薄膜15を圧着して両者を熱接着させると共に両側から冷却して積層体16を得る。一般に、形成される積層体16を更に冷却用水槽18等に導いて、熱結晶化を防止するため、急冷を行う。

【0063】この押出コート法では、樹脂組成の選択とロールや冷却槽による急冷とにより、共重合ポリエステルの層は、結晶化度が、低いレベル、非晶密度との差が0.05以下に抑制されているため、ついで行う絞り加工等に対する十分な加工性が保証される。勿論、急冷操作は上記例に限定されるものではなく、形成されるラミネートに冷却水を噴霧して、ラミネートを急冷することもできる。

【0064】金属基体に対する共重合ポリエステルの熱接着は、溶融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度( $T_1$ )は、一般に90℃乃至290℃、特に100℃乃至280℃の温度が適当であり、一方ラミネートロールの温度は10℃乃至150℃の範囲が適当である。

【0065】本発明において、積層体の製造に予め製膜されたポリエステルフィルムを使用することもできる。このフィルムは、上記共重合ポリエステルのT-ダイ法でフィルムに成形し、過冷却された未配向のキャストフィルムとする。この未配向のフィルムを熱接着に用いることもできるし、また、このキャストフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定したものをラミネートの製造に用いることもできる。

【0066】ポリエステルフィルムを使用するラミネート方法を説明するための図6において、金属板11を加熱ロール12により用いるポリエステルの融点( $T_m$ )以上の温度( $T_1$ )に加熱し、ラミネートロール13、13間に供給する。一方、ポリエステルフィルム15は、供給ロール17から巻きほぐされ、ラミネートロール13、13間に金属板11をサンドイッチする位置関係で供給される。ラミネートロール13、13は、加熱ロール12よりも低い温度( $T_2$ )に保たれており、金属板11の両面にポリエステルフィルムを熱接着させる。ラミネートロール13、13の下方には、形成されるラミネート板16を急冷するための冷却水18を収容した水槽が設けられており、この水槽中にラミネート板を導くガイドローラ19が配置されている。

【0067】金属板の加熱温度( $T_1$ )は、一般に $T_m+0^\circ\text{C}$ 乃至 $T_m+100^\circ\text{C}$ 、特に $T_m+0^\circ\text{C}$ 乃至 $T_m$

+50℃の温度が適当であり、一方ラミネートロール13の温度 $T_2$ は、70℃乃至180℃、特に80℃乃至150℃の範囲が適当である。

【0068】ポリエステルフィルムと金属素材の間に所望により設ける接着プライマーは、金属素材と共重合ポリエステル層との両方に優れた接着性を示すものである。密着性と耐腐食性とに優れたプライマー塗料の代表的なものは、種々のフェノール類とホルムアルデヒドから誘導されるレゾール型フェノールアルデヒド樹脂と、ビスフェノール型エポキシ樹脂とから成るフェノールエポキシ系塗料であり、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを50:50乃至5:95重量比、特に40:60乃至10:90の重量比で含有する塗料である。接着プライマー層は、一般に0.01乃至10 $\mu\text{m}$ の厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予め金属素材上に設けてもよい。

【0069】本発明におけるラミネート板の製造は、上記の方法に限定されない。即ち、予め形成された延伸乃至未延伸のフィルムと金属基体等との間に、前述した共重合ポリエステルの溶融押出する、所謂サンドイッチラミネーションによっても、ラミネート板を製造することができる。この手段は、非常に融点の異なる複数の樹脂や基材密着性に劣る樹脂を積層できる利点を有する。勿論、エチレンテレフタレート系高結晶性ポリエステルフィルムと、金属基体を前述したポリエステルブレンド物の溶融物を介して積層するのにも有利に使用できる。

【0070】[シームレス缶及びその製造]本発明のシームレス缶の一例を示す図7において、このシームレス缶21は前述したポリエステル-金属ラミネート1の絞り-再絞り加工による曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により形成され、底部20と側壁部22とから成っている。側壁部22の上端には所望によりネック部23を介してフランジ部24が形成されている。この缶21では、底部20に比して側壁部22は曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により積層体元厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように薄肉化されている。

【0071】本発明のシームレス缶は、上記の共重合ポリエステル-金属ラミネート板をポンチとダイスとの間で、有底カップに絞り-深絞り成形し、深絞り段階で曲げ伸ばし或いは更にしごきによりカップ側壁部の薄肉化を行なうことにより製造される。即ち、薄肉化のための変形を、缶軸方向(高さ方向)の荷重による変形(曲げ伸ばし)と缶厚み方向の荷重による変形(しごき)との組み合わせでしかもこの順序に行う。曲げ伸ばしはエチレンテレフタレート単位のc軸方向への分子配向を与え、一方しごきはエチレンテレフタレート単位の本ゼン面のフィルム面に平行な分子配向を与える。

【0072】本発明のシームレス缶は、上記のポリエステル-金属ラミネート板を有底カップに絞り成形或いは更に深絞り成形することにより得られ、好ましくは、こ

の深絞り段階で曲げ伸し或いは曲げ伸しとしごきを行うことによりカップ側壁部の薄肉化を行なう。

【0073】例えば、深絞り曲げ延ばし成形（絞りー曲げ延ばし再絞り成形）によれば、被覆金属板から成形された前絞りカップを、このカップ内に挿入された環状の保持部材とその下に位置する再絞りダイスとで保持する。これらの保持部材及び再絞りダイスと同軸に、且つ保持部材内を出入し得るように再絞りポンチ配置する。再絞りポンチと再絞りダイスとを互いに噛みあうように相対的に移動させる。

【0074】これにより、前絞りカップの側壁部は、環状保持部材の外周面から、その曲率コーナ部を経て、径内方に垂直に曲げられて環状保持部材の環状底面と再絞りダイスの上面とで規定される部分を通り、再絞りダイスの作用コーナ部により軸方向にほぼ垂直に曲げられ、前絞りカップよりも小径の深絞りカップに成形することができる。

【0075】この際、再絞りダイスの作用コーナ部の曲率半径（ $R_d$ ）を、金属板素板厚（ $t_B$ ）の1乃至2.9倍、特に1.5乃至2.9倍の寸法とすることに\*20

$$RI = \frac{t_B - t_W}{t_B} \times 100 \quad \dots (6)$$

式中、 $t_B$ は素板厚であり、 $t_W$ は側壁部の厚みであるで定義されるリダクション率 $RI$ が20乃至95%、特に30乃至85%の厚みになるように薄肉化することが好ましい。

【0079】絞り成形等に際して、被覆金属板或は更にカップに、各種滑剤、例えば流動パラフィン、合成パラフィン、食用油、水添食用油、バーム油、各種天然ワックス、ポリエチレンワックスを塗布してドライ潤滑による成形を行うのがよい。滑剤の塗布量は、その種類によっても相違するが、一般に0.1乃至10mg/dm<sup>2</sup>、特に0.2乃至5mg/dm<sup>2</sup>の範囲内にあるのがよく、滑剤の塗布は、これを熔融状態で表面にスプレー塗布することにより行われる。

【0080】カップへの絞り成形性を向上させるため、共重合ポリエステル被覆絞りカップの温度をPETのガラス転移点（ $T_g$ ）以上、特に熱結晶化温度以下の範囲に予め設定加熱して、樹脂被覆層の塑性流動を容易にした状態で成形することが有利である。

【0081】成形後の内面側有機被覆金属製カップは、カップ開口部の耳の部分の切断する、所謂トリミングを行った後、印刷工程に付する。このトリミング処理に先立って、成形後のカップを被覆樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）以上で融点よりも低い温度に加熱して、被覆樹脂の歪みを緩和しておくことができる。この操作は、熱可塑性樹脂の場合特に被覆と金属との密着性を高めるために有効である。

【0082】ラミネートの絞りーしごき成形は、好適に

\*より、側壁部の曲げ引張りによる薄肉化を有効に行うことができる。のみならず、側壁部の下部と上部とにおける厚みの変動が解消され、全体にわたって均一な薄肉化が可能となる。一般に、缶胴の側壁部を素板厚（ $t_B$ ）基準で80%以下の厚み、45%迄、特に40%迄の厚みに薄肉化することができる。

【0076】深絞り缶の場合、下記数式（5）

$$RD = \frac{D}{d} \quad \dots (5)$$

式中、 $D$ は剪断したラミネート材の径であり、 $d$ はポンチ径である、で定義される絞り比 $RD$ は一段では1.1乃至3.0の範囲、トータルでは1.5乃至5.0の範囲にあるのがよい。

【0077】また再絞り或いは曲げ伸ばしでは、再絞りダイの曲げ伸ばし加工部の後方にしごき加工部を配置して、側壁部に対してしごき加工を行うこともできる。

【0078】曲げ伸ばし或いは更にしごきにより、下記数式（6）

は次の手段で行われる。即ち、図8に示す通り、被覆金属板から成形された前絞りカップ30は、このカップ内に挿入された環状の保持部材31とその下に位置する再絞りーしごきダイス32とで保持される。これらの保持部材31及び再絞りーしごきダイス32と同軸に、且つ保持部材31内を出入し得るように再絞りーしごきポンチ33が設けられる。再絞りーしごきポンチ33と再絞りーしごきダイス32とを互いに噛みあうように相対的に移動させる。

【0083】再絞りーしごきダイス32は、上部に平面部34を有し、平面部の周縁に曲率半径の小さい作用コーナ部35を備え、作用コーナ部に連なる周囲に下方に向けて径の増大するテーバー状のアプローチ部36を有し、このアプローチ部に続いて小曲率部37を介して円筒状のしごき用のランド部（しごき部）38を備えている。ランド部38の下方には、逆テーバ状の逃げ39が設けられている。

【0084】前絞りカップ30の側壁部は、環状保持部材31の外周面40から、その曲率コーナ部41を経て、径内方に垂直に曲げられて環状保持部材31の環状底面42と再絞りダイス32の平面部34とで規定される部分を通り、再絞りダイス32の作用コーナ部35により軸方向にほぼ垂直に曲げられ、前絞りカップ30よりも小径の深絞りカップに成形される。この際、作用コーナ部35において、コーナ部35と接する側の反対側の部分は、曲げ変形により伸ばされ、一方、作用コーナ部35と接する側の部分は、作用コーナ部を離

れた後、戻し変形で伸ばされ、これにより側壁部の曲げ伸ばしによる薄肉化が行われる。

【0085】曲げ伸ばしにより薄肉化された側壁部は、その外面が径の次第に増大する小テーパ角のアプローチ部36と接触し、その内面がフリーの状態、しごき部38に案内される。側壁部がアプローチ部を通過する行程は続いて行うしごき行程の前段階であり、曲げ伸ばし後のラミネートを安定化させ、且つ側壁部の径を若干縮小させて、しごき加工に備える。即ち、曲げ伸ばし直後のラミネートは、曲げ伸ばしによる振動の影響があり、フィルム内部には歪みも残留していて、未だ不安定な状態にあり、これを直ちにしごき加工に付した場合には、円滑なしごき加工を行うことができないが、側壁部の外面側をアプローチ部36と接触させてその径を縮小させると共に、内面側をフリーの状態にすることにより、振動の影響を防止し、フィルム内部の不均質な歪みも緩和させて、円滑なしごき加工を可能にするものである。

【0086】アプローチ部36を通過した側壁部は、しごき用のランド部（しごき部）38と再絞りーしごきボンチ33との間隙に導入され、この間隙（C1）で規制される厚みに圧延される。最終側壁部の厚みC1は積層体元厚（t）の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように定める。尚、しごき部導入側の小曲率部37は、しごき開始点を有効に固定しながら、しごき部38への積層体の導入を円滑に行うものであり、ランド部38の下方の逆テーパ状の逃げ39は、加工力の過度の増大を防ぐものである。

【0087】再絞りーしごきダイス32の曲率コーナー部35の曲率半径Rdは、曲げ伸ばしを有効に行う上では、ラミネートの肉厚（t）の2.9倍以下であるべきであるが、この曲率半径があまり小さくなるとラミネートの破断が生じることから、ラミネートの肉厚（t）の1倍以上であるべきである。

【0088】テーパ状のアプローチ部36のアプローチ角度（テーパ角度の1/2） $\alpha$ は1乃至5°を有するべきである。このアプローチ部角度が上記範囲よりも小さいと、ポリエステルフィルム層の配向緩和やしごき前の安定化が不十分なものとなり、アプローチ部角度が上記範囲よりも大きいと、曲げ伸ばしが不均一な（戻し変形が不十分な）ものとなり、何れの場合もフィルムの割れや剥離を生じることなしに、円滑なしごき加工が困難となる。

【0089】小曲率部37の曲率半径Riは、しごき開始点の固定を有効に行う上では、ラミネートの肉厚（t）の0.3倍以上、2.0倍以下であるべきであるが、この曲率半径があまり大きくなるとラミネートの削れが生じることから、ラミネートの肉厚（t）の2.0倍以下にすることが特に好ましい。

【0090】しごき用のランド部38と再絞りーしごき

ボンチ33とクリアランスは前述した範囲にあるが、ランド長Lは、一般に0.5乃至3.0mmの長さを有しているのがよい。この長さが上記範囲よりも大きいと加工力が過度に大きくなる傾向があり、一方上記範囲よりも小さいとしごき加工後の戻りが大きく、好ましくない場合がある。

【0091】本発明のシームレス缶において、フランジ部のポリエステル層は、過酷な巻締加工を受けることから、缶側壁部のポリエステル層に比して、マイルドな加工を受けていることが好ましい。これにより、巻締部の密封性及び耐腐食性を向上させることができる。この目的のため、しごき後の缶側壁部の上端に、缶側壁部の厚みよりも厚いフランジ形成部が形成されるようにする。即ち、缶側壁部の厚みを $t_1$ 及びフランジ部の厚みを $t_2$ とすると、 $t_2/t_1$ の比は、1.0乃至2.0、特に1.0乃至1.7の範囲に定めるのがよい。

【0092】再絞りーしごき成形後のシームレス缶を示す図9、図10及び図11において、シームレス缶50は、素板圧とはほぼ同じ厚みを有する底部51と、再絞りーしごき加工により薄肉化された側壁部52とから成るが、側壁部52の上部には、これよりも厚肉のフランジ形成部53が形成されている。フランジ形成部53には、種々の構造があり、図10に示した例では、側壁部52の外面とフランジ形成部53の外面とが同一径の円筒面上にあり、フランジ形成部53の内面は側壁部52の内面よりも小さい径を有している。このタイプのフランジ形成部53は、再絞りーしごきボンチ32において、側壁部が伸ばされてフランジ形成部53が位置する部分を他の部分に比して小径にしておくことにより形成される。フランジ形成部53の図9に示した例では、側壁部52の内面とフランジ形成部53の内面とが同一径の円筒面上にあり、フランジ形成部53の外面は側壁部52の外面よりも大きい径を有している。このタイプのフランジ形成部53は、再絞りーしごきダイのランド部の長さLを短くすると共に、このランド部に続く部分にランド部よりも小径の部分の設けて、フランジ形成部53が戻り変形させることにより形成される。フランジ形成部53の図11に示した例では、フランジ形成部53の外面は側壁部52の外面よりも大きい径を有すると共に、フランジ形成部53の内面は側壁部52の内面よりも小さい径を有している。このタイプのフランジ形成部53は、再絞りーしごきボンチ32において、側壁部が伸ばされてフランジ形成部43が位置する部分を他の部分に比して小径にしておくと共に、再絞りーしごきダイのランド部の長さLを短くし、更に、このランド部に続く部分にランド部よりも小径の部分の設けて、フランジ形成部43が戻り変形させることにより形成される。

【0093】本発明によるシームレス缶は、印刷工程等を含めて、少なくとも一段の熱処理に付することができ、この熱処理には、種々の目的があり、加工により生

じるフィルムの残留歪を除去すること、加工の際用いた滑剤を表面から揮散させること、表面に印刷した印刷インキを乾燥硬化させること等が主たる目的である。この熱処理には、赤外線加熱器、熱風循環炉、誘導加熱装置等それ自体公知の加熱装置を用いることができる。また、この熱処理は一段で行ってもよく、2段或いはそれ以上の多段で行うこともできる。熱処理の温度は、180乃至240℃の範囲が適当である。熱処理の時間は、一般的にいて、1秒乃至5分間のオーダーである。熱処理後の容器は急冷してもよく、また放冷してもよい。即ち、フィルムや積層板の場合には急冷操作が容易であるが、容器の場合には、三次元状でしかも金属による熱容量も大きいので、工業的な意味での急冷操作は面倒なものであるが、本発明では急冷操作なしでも、結晶成長が抑制され、優れた組合せ特性が得られるのである。勿論、所望によっては、冷風吹付、冷却水散布等の急冷手段を採用することは任意である。

【0094】本発明による積層体の内、押出コート法によるものやキャストフィルムを用いたものでは、共重合ポリエステル層は本質的に未配向なものであるが、前述した絞り加工或いは再絞り加工の際、側壁部のポリエステル層が缶軸方向に一軸配向され、この分子配向により、薄肉化された側壁部の共重合ポリエステルの機械的強度や腐食成分に対するバリアー性の点で多くの利点が奏される。勿論、シームレス缶の缶底部のポリエステル層は実質上未配向の状態が残留するが、前述した理由により、缶底部のポリエステル層も耐デント性に優れた状態に維持されることはいうまでもない。このタイプのシームレス缶の側壁部におけるポリエステル層は、複屈折法で測定した下記式(7)、

$$\Delta n = n_1 - n_2 \quad \cdots (7)$$

$n_1$  はフィルムの最大配向方向の複屈折率であり、 $n_2$  はフィルムの厚み方向の複屈折率である、による配向度( $\Delta n$ )が0.02乃至0.3の範囲にあることが好適である。

【0095】得られた缶は、所望により、一段或いは多段のネックイン加工に付し、フランジ加工を行って、巻締用の缶とする。また、ネックイン加工に先立って、ビード加工や、特公平7-5128号公報に記載された周状多面体壁加工を施すことができる。本発明の缶に周状多面体壁加工を施すと、側壁が外圧によって変形しにくい耐圧強度に優れた構造となり、更に缶体の手による把持が容易となり、また缶の意匠性が独特のものとなるという利点がある。

【0096】本発明の周状多面体壁缶の一例を示す図12において、(A)はこの容器の側面図、(B)は部分側面断面図及び(C)は水平断面図である。この容器60は、前述したラミネートの絞りしごき加工で形成された上部開口の側壁部66及び閉塞底部67と上端に巻締めにより設けられた蓋体68とから成っている。この胴

部60には、周状に多面体壁が形成されており、この多面体壁は、構成単位面61と、構成単位面同士が接する境界稜線62及び境界稜線同士が交わる交叉部63を有し、該境界稜線62及び交叉部63は構成単位面に比べて相対的に容器外側に凸、構成単位面61の対向する交叉部間の部分65は相対的に容器内側に凹となっている。またこの多面体壁では、構成単位面61の隣合った容器軸方向配列が位相差をなした配列とされている。

【0097】この具体例において、構成単位面1は、四辺形(菱形)abcd(図13参照)から成っており、構成単位面1の周方向に隣合った容器軸方向配列が丁度1/2の位相差をなして配列されている。

【0098】図13は構成単位面の説明図であって、

(A)は構成単位面の平面図であり、(B)、(C)及び(D)は、窪みの曲率半径Rとの関係で構成単位面の中央部の垂直断面を示す図である。図13の(A)は図12の容器胴部に使用される多面体壁面の四辺形単位面61の一例を取り出して示したものであり、菱形abcdが構成単位面61となっている。菱形における各辺ab、bc、cd、daは容器側面に形成される境界稜線62に相当する辺であり、外向きに凸となる頂点a、b、c、dが交叉部63に該当する。側壁が円筒の場合、上方頂点aと下方頂点cとは同一径の円周面上に位置しており、左方頂点bと右方頂点dとは同一径の円周面上に位置している。配列が1/2の位相差をなしている場合、全ての頂点は同一径の円周面上に位置しており、図12の(C)に示す通り、これら頂点に対応する容器胴部内半径は、最大半径rである。一方、各稜線ab、bc、cd、daは端で径外方に最も突出しているが、中間に行くに従って容器中心軸からの距離、即ち径が減少するようになっている。周方向の対角線bdの中点の径sをとると、この径sはrよりも小さく、図12の(C)の場合、最小内半径を与える。容器胴上の単位面を軸方向に投影したとき、頂点acは重なるが、軸方向の対角線acは、周方向の対角線bdとは重ならずに対角線bdよりも径外方向に位置しており、四辺形abcdは滑らかに湾曲した面となっている。

【0099】図13の(A)において、構成単位面としての菱形寸法は、周方向対角線bdの長さをwとし、軸方向対角線acの高さをLとすると、w及びLはそれぞれ構成単位面の周方向最大巾及び軸方向の最大長さとなる。軸方向対角線の長さac(高さL)に比して、実際の構成単位面上のac断面での長さは長く、このac断面は容器内側に滑らかに窪んだ曲線となっている。構成単位面のac断面の長さは、窪みの曲率半径R=5t

(図13の(B))、R=0.3r(図13の

(C))、R=r(図13の(D))が大きくなるに従って、短くなる。各構成単位面において、周方向対角線bdの長さ(w)と実際の構成単位面上のbd断面での

長さとは異なる場合がある。例えば、図12の(C)で



は、周方向対角線 b d と実際の構成単位面上の b d 断面とが一致していて、それらの長さが等しいが、この断面における辺の中点は周方向対角線 b d の位置よりも径外方向に位置していたり、径内方向に位置している場合がある。図 12 及び図 13 に示す例では、a c 断面が滑らかに湾曲しており、b d 断面は実質上ストレートであるが、他の具体例を示す図 12 においては、a c 断面も b d 断面も共に内方に滑らかに窪むように湾曲している。

【0100】本発明のラミネートは、重ね合わせ接合部をもった接着缶の製造にも適応できる。接着缶の製造は、それ自体公知の方法で行うことができる。例えば、缶胴の素材となる長方形のラミネート板の両端縁に、予めテープ状の熱可塑性有機接着剤を融着した後、そのラミネート板を円筒形に曲げ、有機接着剤が融着された端縁を加熱すると共に、その接着剤が互いに接着することく重ね合わせ、次いで重ね合わせ部分を圧着冷却して接着を完成させる。

【0101】この際、缶胴継ぎ目の内側となるラミネートの切断端面の金属が露出するのを防止するため、テープ状接着剤を、その幅方向の一部を折り返し部分として残して接着し、この折り返し部分を端縁の切断端面を包囲することくほぼ 180 度折り曲げ、切断端面を被覆保護するようにするのがよい。

【0102】熱可塑性有機接着剤としては、コポリアミド系接着剤や、コポリエステル系接着剤等が使用され、これらはテープの形で用いられる。

【0103】本発明のラミネートは更に、溶接缶の製造にも適応できる。溶接缶の製造には、それ自体公知のラップ接合或いは突き合わせ接合による電気抵抗溶接を用いることができる。例えば、缶胴の素材となる長方形のラミネート板の両端縁を、予めポリエステルフィルムが施されていない状態としておくか、或いはポリエステルフィルム層が研磨により除去された状態とし、そのラミネート板を円筒形に曲げ、金属が露出した端縁を重ね合わせ、次いで重ね合わせ部分を圧着して通電することにより、溶接による継ぎ目を形成する。

【0104】この溶接による継ぎ目では、金属が露出しているので、金属露出面と密着する樹脂被覆層を設ける。樹脂被覆層としては、コポリエステル樹脂、コポリアミド樹脂等が適している。

【0105】更に、本発明の積層体は、いわゆるステイ・オン・タブ型式のイーजीオープン蓋やフルオープンタイプのイーजीオープン蓋等のや缶蓋の製造にも用いることができる。

【0106】

【実施例】本発明を次の例で説明する。

【0107】① 積層体の作成

表 1 に示した組成の樹脂を用い、表に示した方法にあった前述の積層板作製方法にて積層板を作製した。この際、各樹脂の最適温度条件にて押出しコート、キャスト

膜製膜を行い、30、50、70、120、150 m/min とラインスピードを変え、ドロレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象のない安定した操業が可能な最大速度を求め、高速でのライン適性を評価した。

【0108】② 熔融粘度比 R、熔融粘度

東洋精機製作所製キャピログラフ 1B 型を使用し測定した。キャピラリは流入角無しで直径 1 mm、長さ 10 mm のものを用いた。熔融粘度比は、ピストン速度 1 mm/min (剪断速度  $12.16 \text{ sec}^{-1}$ ) と 100 mm/min (剪断速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$ ) の比をとった。熔融粘度は、剪断速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$  で測定した。

【0109】③ 樹脂固有粘度 (IV)

樹脂 200 mg 分をフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン混合溶液 (重量比 1:1) に 110°C で溶解し、ウベローデ型粘度計を用いて 30°C で比粘度を測定した。固有粘度は下記式により求めた。

$$[\eta] = \left[ (-1 + (1 + 4K' \eta_{sp})^{1/2}) / 2K'C \right] \text{ (dl/g)}$$

K' : ハギンスの恒数 (= 0.33)

C : 濃度 (g/100 ml)

$\eta_{sp}$  : 比粘度 [= (溶液の落下時間 - 溶媒の落下時間) / 溶媒の落下時間]

【0110】④ デント試験

コーラを充填した缶を横向きに静置した後、5°C において、金属板の圧延方向に対し直角となる缶軸線上で、缶のネック加工部の缶底側終点に、径 65.5 mm の球面を有する 1 kg のおもりを 60 mm の高さから球面が缶に当たるように落下させて衝撃を与えた。その後、37°C の温度で貯蔵試験を行い 1 年後の缶内面の状態を観察した。

【0111】⑤ レトルト処理試験

95°C で蒸留水を充填後、135°C、30 分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、濁度測定に供した。また、缶内面の腐食状態を観察した。濁度測定は、安井機器製簡易型高感度濁度・色度計を用い、検体 100 ml を濁度用比色管に採り、検体用セルに入れ、一方比較用の標準として希釈濁度標準液 100 ml を採った濁度用比色管を対照セルに入れ、上部から底部を透視し両者の底部の明るさを比較して濁度を測定した。

【0112】実施例 1

表 1 に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した。この際、150 m/min においてもドロレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での押出しコート性を有するものであった。ここで得られた積層体にワックス系潤滑剤を塗布し、直径 166 mm の円盤を打ち抜き、浅絞りカップを得た。次いでこの浅絞りカップを再絞り・しごき加工を行い、深絞りーしごきカップを得た。この深絞りカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径: 66 mm

カップ高さ：128mm

素板厚に対する缶壁部の厚み65%

素板厚に対するフランジ部の厚み77%

この深絞りしごきカップを、常法に従いドローミング成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷および焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工を行って350g用のシームレス缶を得た。成形上、問題はなかった。次いで、コーラ充填によるデント試験及び蒸留水充填によるレトルト処理試験に供した。表2に示したように、デント試験におけるデント部腐食、レトルト試験による腐食の発生は認められず、良好であった。また、レトルト後の濁度も低い値であり、良好であった。これらの結果より、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

#### 【0113】実施例2

表1に示した組成の樹脂を用い、キャスト膜を作製した。この際、150m/minにおいてもドローレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での製膜性を有するものであった。このキャスト膜を金属基体に熱接着し積層体を得た。この積層体を実施例1と同様に成形を行った。表2に示したように、成形上、問題はなかった。また、どの評価においても、良好な結果を得ており、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

#### 【0114】実施例3

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した。この際、150m/minにおいてもドローレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での押出しコート性を有するものであった。ここで得られた積層体を実施例1と同様に成形した。表2に示したように、成形上、問題はなかった。また、どの評価においても、良好な結果を得ており、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

#### 【0115】実施例4

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した。この際、150m/minにおいてもドローレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での押出しコート性を有するものであった。ここで得られた積層体を実施例1と同様に成形した。表2に示したように、成形上、問題はなかった。また、どの評価においても、良好な結果を得ており、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

#### 【0116】実施例5

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した。この際、150m/minにおいてもドローレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での押出しコート性を有するもの

であった。ここで得られた積層体を実施例1と同様に成形した。表2に示したように、成形上、問題はなかった。また、どの評価においても、良好な結果を得ており、ここで得られたシームレス缶は、飲料保存用に優れたものであると評価された。

#### 【0117】比較例1

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した際、70m/minにおいてもドローレゾナンス現象が認められ、高速で安定的に操業できるものではなかった。また、実施例1と同様に成形を行ったところ、缶上部において、フィルムの亀裂が認められた。この缶を実施例1と同様にデント試験に供したところデント部において、激しい腐食が認められた。さらに、レトルト試験に供したところ、ネック部においても、腐食の発生が激しかった。この腐食による内容物の茶色い濁りが認められたため、濁度の測定は行わなかった。これらの結果よりここで得られた缶は、飲料保存用には、不適なものであると評価された。

#### 【0118】比較例2

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した。この際、150m/minにおいてもドローレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での押出しコート性を有するものであった。ここで得られた積層体を実施例1と同様に成形、評価を行った。成形上、問題はなく、腐食も認められなかった。しかし、濁度の測定値が、実施例1～5に比較し大きなものとなった。これらの結果より、ここで得られた缶は、飲料保存上、大きな問題のあるものではなかったが、実施例1～5に比較し、濁度の点で劣るものであった。

#### 【0119】比較例3

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した。この際、150m/minにおいてもドローレゾナンス現象、熔融樹脂の滴下現象は認められず、この樹脂は、高速での押出しコート性を有するものであった。ここで得られた積層体を実施例1と同様に成形、評価を行った。成形上、問題はなく、デント試験での腐食は認められなかった。しかし、レトルト処理により、膜は全体的に白化し、腐食が発生した。この腐食のため、濁度の測定は行わなかった。これらの結果より、ここで得られた缶は、飲料保存用には、不適なものであると評価された。

#### 【0120】比較例4

表1に示した組成の樹脂を用い、押出しコートにて積層体を作製した際、70m/minにおいてもドローレゾナンス現象が認められ、高速で安定的に操業できるものではなかった。ここで得られた積層体を実施例1と同様に成形、評価を行った。成形上、問題はなかったが、デント試験で腐食が認められた。これらの結果より、ここで得られた缶は、飲料保存用には、不適なものであると

評価された。

【0121】

＊【表1】

＊

表

1

## 積層体作製

	膜構成	酸成分		接着層	
		構成	比率mol%	グリコール成分 構成	比率mol%
実施例1	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG/CHDM/PEOH	94.81/4.99/0.2
実施例2	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	TA	100	EG/CHDM/PEOH	94.81/4.99/0.2
実施例3	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	TA	100	EG/CHDM/PEOH	87.82/11.98/0.2
実施例4	単層(25 $\mu$ m)	TA/TMA	98/2	EG/CHDM	97/3
実施例5	単層(25 $\mu$ m)	TA/IA	97/3	EG/CHDM/PEOH	96.81/2.99/0.2
比較例1	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG	100
比較例2	単層(25 $\mu$ m)	TA/IA	90/10	EG/PEOH	99.8/0.2
比較例3	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG/CHDM/PEOH	69.93/29.97/0.2
比較例4	単層(25 $\mu$ m)	TA	100	EG/CHDM	95/5

表中の記号

TA:テレフタル酸 TMA:トリメリット酸 IA:イソフタル酸

EG:エチレングリコール CHDM:シクロヘキサジメタノール PEOH:ペンタエリスリトール

【0122】

※ ※【表2】

表

1 (つづき)

## 積層体作製

	膜構成	接着層 ラミ方法	接着層			最大速度 (m/min)
			樹脂IV (cc/g)	熔融 粘度比R	熔融粘度 (poise)	
実施例1	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.90	5.7	3000	150
実施例2	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	キャストフィルムラミ	0.90	5.7	3000	150
実施例3	表層PET/IA(10mol%)5 $\mu$ m/接着層20 $\mu$ m	押出しコート	0.88	5.8	3500	150
実施例4	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.70	3.0	2000	150
実施例5	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.89	5.5	2800	150
比較例1	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.85	1	1600	50
比較例2	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.72	3.5	2000	150
比較例3	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.82	4.8	2900	150
比較例4	単層(25 $\mu$ m)	押出しコート	0.75	1.5	1800	50

【0123】

【表3】

表 2

## 缶評価結果

	成形性	デント試験	レトルト処理試験	
			状態	濁度
実施例1	良好	なし	なし	0.7
実施例2	良好	なし	なし	0.9
実施例3	良好	なし	なし	0.9
実施例4	良好	なし	なし	0.8
実施例5	良好	なし	なし	1.0
比較例1	缶上部亀裂	腐食大	缶上部腐食大	—
比較例2	良好	なし	なし	4.1
比較例3	良好	なし	白化、腐食	—
比較例4	良好	腐食	なし	1.2

【0124】

【発明の効果】本発明によれば、金属等の基体にポリエステル押出コート層或いは熱接着フィルム層を設けるに当たって、芳香族ジカルボン酸成分を主体とするジカルボン酸成分と全グリコール成分の0.5モル%以上、

20モル%未満、好適には1乃至15モル%が1,4-シク

ロヘキサジメタノール成分であるグリコール成分とを含有し、しかも特定の熔融粘度特性を有するポリエステルを用いることにより、被覆の均一性、被覆の完全さ及び密着性に優れ且つ成形性に優れたラミネート板を、安価に且つ歩留まりよくしかも高速で製造することが可能となった。また、本発明のシームレス缶では、高温処理及び長期保存において、ポリエステル中に必然的に存在する低分子量成分の内容物中への移行を極力抑え、濁りを抑制することが可能となった。勿論、本発明のラミネート材は、上記の優れた特性を有することから、通常の絞りカップの製造、缶蓋、王冠、キャップ等の製造にも有用であり、またこの複合フィルムは、一般の包装材としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】種々のポリエステルについて、熔融粘度比(R)を縦軸及び $\eta_{1,2,1}$ を横軸として、フローレゾナンスとの関係性をプロットしたグラフである。

【図2】本発明のラミネートの断面構造の一例を示す断



面図である。

【図3】本発明のラミネートの断面構造の他の例を示す断面図である。

【図4】本発明のラミネートの断面構造の更に他の例を示す断面図である。

【図5】押出コートによるラミネートの製造を説明するための装置の配置図である。

【図6】フィルム熱接着によるラミネートの製造を説明するための装置の配置図である。

【図7】本発明のシームレス缶の構造を示す側面断面図である。

【図8】本発明のラミネートの絞り-しごき成形を説明するための図である。

【図9】本発明のシームレス缶のフランジ部の一例を示す断面図である。

【図10】本発明のシームレス缶のフランジ部の他の例を示す断面図である。

【図11】本発明のシームレス缶のフランジ部の別の例を示す断面図である。

【図12】四辺形を構成単位面とする多面体壁を設けた容器の一例を示し、(A)は平面図、(B)は縦断面図及び(C)は水平断面図である。

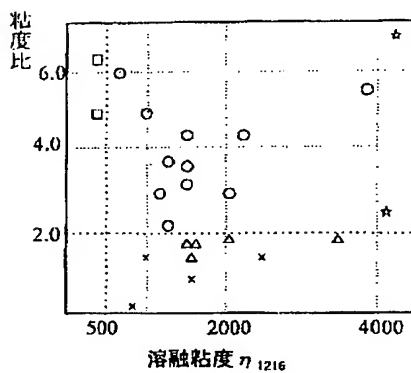
【図13】図12の容器の側面に形成された多面体壁の構成単位面の一例を示し、(A)は平面図、(B)、(C)及び(D)は窪んだ部分の曲率半径を変化させて\*

\* 示す構成単位面の垂直断面図である。

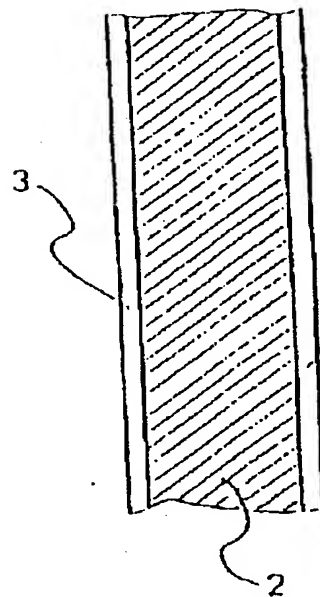
【符号の説明】

- 1 積層体
- 2 基体
- 3 ポリエステル層
- 4 ポリエステル層
- 5 接着用ポリエステル層
- 6 接着用ポリエステル層
- 7 シームレス容器
- 8 底部
- 9 側壁部
- 10 ネック部
- 11 フランジ部
- 12 3ピース容器
- 13 側壁部
- 14 シーム部
- 15 ネック部
- 16 フランジ部
- 17 金属板
- 18 加熱ロール
- 19 チルロール
- 20 ニップロール
- 21 ダイヘッド
- 22 熔融樹脂膜
- 23 積層体

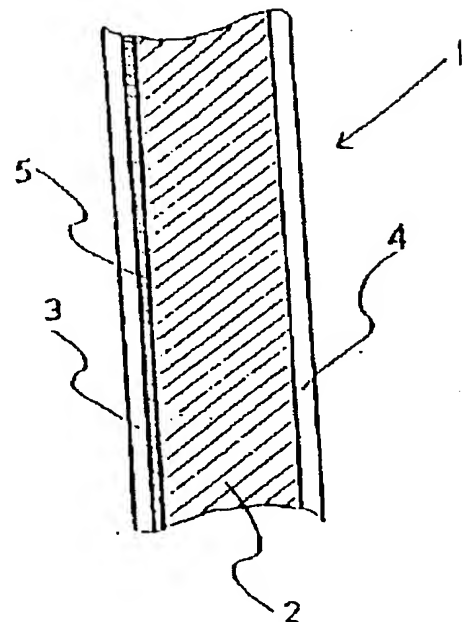
【図1】



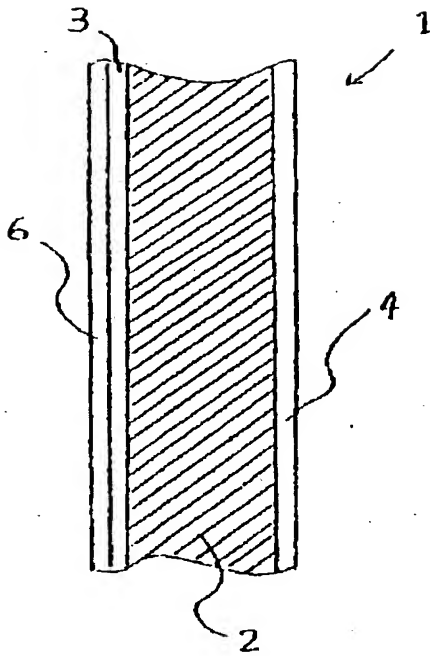
【図2】



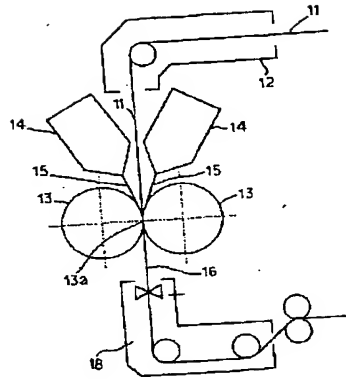
【図3】



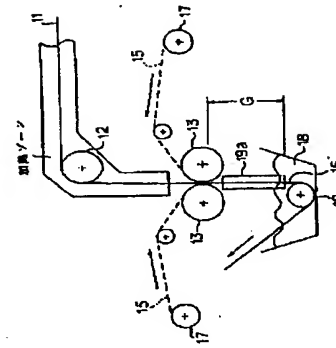
【図4】



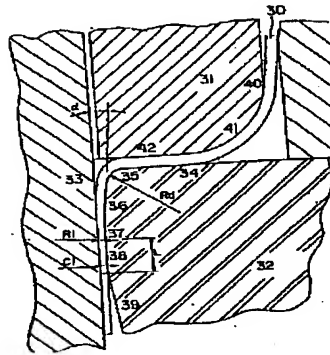
【図5】



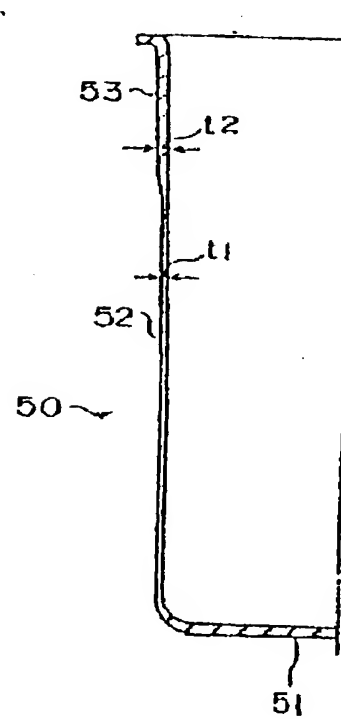
【図6】



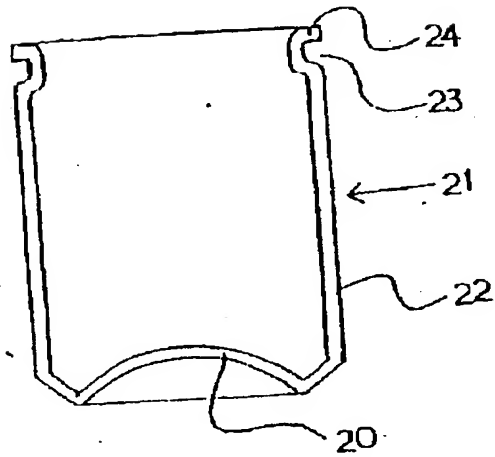
【図8】



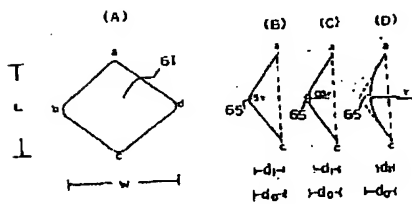
【図9】



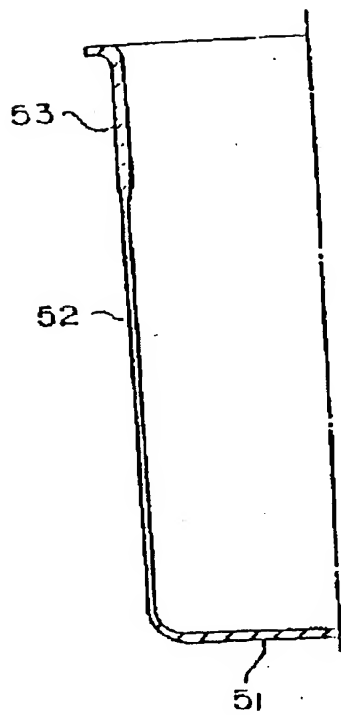
【図7】



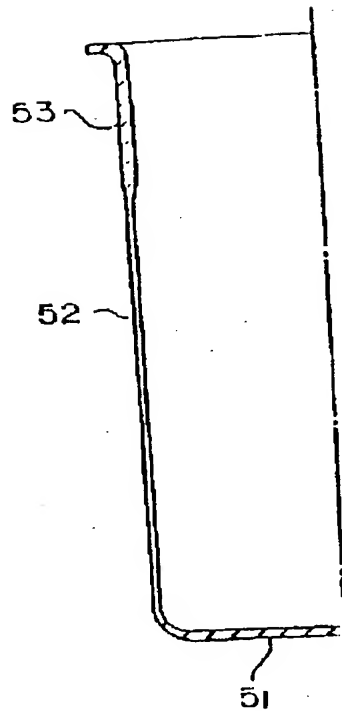
【図13】



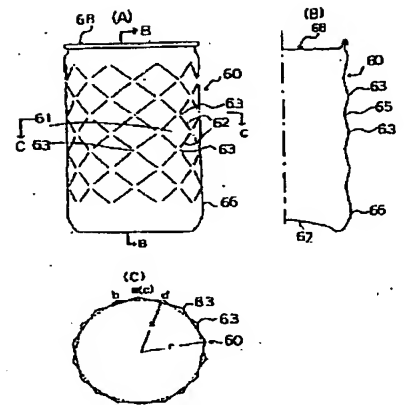
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3E033 AA07 AA08 BA07 BA17 BB08  
 CA03 CA07 CA14 DA08 DC03  
 DD01 DD05 DE12 EA04 FA02  
 FA10 GA02  
 4F100 AB01A AK43B AK43J AL01B  
 BA02 DA01 EC03B EC18B  
 EH23B EH46B EJ42B GB16  
 GB18 GB23 JA06B JB16B  
 JK06 JL01 JN01 YY00B